

AGRICULTURAL RESEARCH INSTITUTE

PUSA

BEILSTEINS HANDBUCH
DER ORGANISCHEN CHEMIE

VIERTE AUFLAGE

ERSTES ERGÄNZUNGSWERK

DIE LITERATUR VON 1910—1919 UMFASSEND

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

BEARBEITET VON

FRIEDRICH RICHTER

REFERENCE

NEUNTER BAND

ALS ERGÄNZUNG DES NEUNTEN BANDES DES HAUPTWERKES

Published and distributed in the Public Interest by Authority of the
Alien Property Custodian under License No. A-149

Photo-Lithoprint Reproduction
EDWARDS BROTHERS, INC.
LITHOPRINTERS
ANN ARBOR, MICHIGAN
1942

BERLIN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1932

17573

17573

Mitarbeiter:

Gertrud Berend
Jakob Bikerman
Gerhard Langer
Hermann Mayer
Rudolf Ostertag
Fritz Radt

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.
Copyright 1932 by Julius Springer in Berlin.
Printed in Germany.

Copyright vested in the Alien Property Custodian, 1942, pursuant to law.

Inhalt.

Seite

Zeittafel der wichtigsten Literatur-Quellen VIII
Verzeichnis der Abkürzungen für die wichtigsten Literatur-Quellen . X
Verzeichnis der Abkürzungen für weitere Literatur-Quellen XI
Weitere Abkürzungen XIV
Übertragung der griechischen Buchstaben in Ziffern XIV
Zusammenstellung der Zeichen für Maßeinheiten XV
Erklärung der Hinweise auf das Hauptwerk XV

Zweite Abteilung.

Isocyclische Verbindungen.

(Fortsetzung.)

IV. Carbonsäuren.

Seite

A. Monocarbonsäuren.

1. **Monocarbonsäuren** $C_nH_{2n-2}O_2$ . . 3
Cyclopropancarbonsäure $C_4H_6O_2$. 3
Monocarbonsäuren $C_5H_8O_2$ (Cyclobutancarbonsäure usw.) 3
Monocarbonsäuren $C_6H_{10}O_2$ . . . 4
Monocarbonsäuren $C_7H_{12}O_2$ (Cyclohexancarbonsäure usw.) 5
Monocarbonsäuren $C_8H_{14}O_2$ (z. B. Suberancarbonsäure, Hexahydrotoluylsäuren, Oktonaphthensäure) 7
Monocarbonsäuren $C_9H_{16}O_2$ (z. B. Oktahydrozimtsäure, Laurolansäure, Dihydro-α-campholytsäuren, Nononaphthensäure) . . . 11
Monocarbonsäuren $C_{10}H_{18}O_2$ (z. B. Dihydro-α-fencholensäure, Dihydropulegensäure, Fencholsäuren, Dihydrocampholensäuren, Campholsäure, Dekanaphthensäuren) 15
Monocarbonsäuren $C_{11}H_{20}O_2$ . . . 19
Monocarbonsäuren $C_{12}H_{22}O_2$ usw.. 20

2. **Monocarbonsäuren** $C_nH_{2n-4}O_2$ . . 22
Cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1) $C_6H_8O_2$ 22
Monocarbonsäuren $C_7H_{10}O_2$ (z. B. Cyclohexencarbonsäuren) . . . 22
Monocarbonsäuren $C_8H_{12}O_2$ (z. B. Tetrahydrotoluylsäuren) 23

Seite

Monocarbonsäuren $C_9H_{14}O_2$ (z. B. Suberylidenessigsäure, Methylcyclohexenessigsäuren, Camphonensäure, Laurolensäure, Campholytsäuren, Isofencholauronolsäure) 28
Monocarbonsäuren $C_{10}H_{16}O_2$ (z. B. Dihydroperillasäure, α-Cyclogeraniumsäuren, α-Fencholensäure, β-Fencholensäure, Pulegensäure, β-Campholensäure, α-Campholensäure, Apocamphancarbonsäure, Dihydroteresantalsäure, Camphenilansäure, Isocamphenilansäure, α-Fenchenilansäure) . . . 34
Monocarbonsäuren $C_{11}H_{18}O_2$ (z. B. Camphancarbonsäuren) 40
Monocarbonsäuren $C_{12}H_{20}O_2$ . . . 43
Monocarbonsäuren $C_{12}H_{22}O_2$ . . . 44
Hydnocarpussäure $C_{16}H_{28}O_2$ . . . 44
Chaulmoograsäure $C_{18}H_{32}O_2$ . . . 45

3. **Monocarbonsäuren** $C_nH_{2n-6}O_2$ . . 45
Dihydro-o-toluylsäure $C_8H_{10}O_2$ . . 45
Monocarbonsäuren $C_9H_{12}O_2$ . . . 45
Monocarbonsäuren $C_{10}H_{14}O_2$ (z. B. Perillasäure, Myrtensäure, Tricyclensäure, Teresantalsäure) . . 46
Monocarbonsäuren $C_{11}H_{16}O_2$ (z. B. Camphencarbonsäuren, Bornylencarbonsäuren) 49
Monocarbonsäuren $C_{12}H_{18}O_2$ (z. B. Camphenessigsäure) 52
Monocarbonsäuren $C_{13}H_{20}O_2$ . . . 54

Seite

4. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_2$ . . 54
Benzoesäure $C_7H_6O_2$ 54
Kupplungsprodukte aus Benzoesäure und acyclischen sowie isocyclischen Monooxy-Verbindungen (z. B. Benzoesäure methylester, Benzoesäureäthylester, Benzoesäurevinylester, Benzoesäureallylester, Benzoesäurecyclohexylester, Benzoesäurementhylester, Benzoesäurephenylester, Benzoesäurebenzylester, Benzoesäurenaphthylester) 61
Kupplungsprodukte aus Benzoesäure und acyclischen sowie isocyclischen Polyoxy-Verbindungen (z. B. Benzoate von Äthylenglykol, Brenzcatechin, Eugenol, Anthrahydrochinon, Glycerin, Phloroglucin, Mannit, Inosit) 70
Kupplungsprodukte aus Benzoesäure und acyclischen sowie isocyclischen Oxo-Verbindungen bezw. Oxy-oxo-Verbindungen [z. B. Benzoate des Formaldehydhydrats (Methylenglykols), Chloralhydrats, Benzaldehydhydrats, Benzoate von Salicylaldehyd, Protocatechualdehyd, Oxyanthrachinon, Dioxyanthrachinon, Glucose, Fructose] . . 79
Kupplungsprodukte aus Benzoesäure und Carbonsäuren, die an früheren Stellen dieses Handbuches abgehandelt sind (z. B. Chlormethylendibenzoat, Benzoesäureanhydrid, Benzoylglykolsäure, Benzoylmilchsäure) . 88
Kupplungsprodukte aus Benzoesäure und acyclischen Aminooxy-Verbindungen und Aminooxy-carbonsäuren (z. B. Benzoesäure-[β-amino-äthylester], Benzoylcholin, α-Benzoyloxy-β-dimethylamino-isobuttersäure) . . 90
Kupplungsprodukte aus Benzoesäure und Wasserstoffperoxyd . 93
Benzoylwasserstoffperoxyd, Benzopersäure 93
Acetyl-benzoyl-peroxyd 93
Dibenzoylperoxyd 93
Kupplungsprodukte aus Benzoesäure und anorganischen Säuren 94
Benzoylschwefelsäure 94
Benzoylnitrit 94
Benzoylfluorid 94
Benzoylchlorid 94
Benzoylbromid 95
Benzoyljodid 95
Kupplungsprodukte aus Benzoesäure und Ammoniak 96

Seite

a) Benzamid 96
b) Kupplungsprodukte vom Typus $C_6H_5 \cdot CO \cdot NHR$ bezw. $C_6H_5 \cdot CO \cdot NRR'$ aus Benzamid und Oxy-Verbindungen (z. B. N-Methyl-benzamid, N.N-Dimethyl-benzamid, β-Benzamino-äthylalkohol, O.O.N-Tribenzoyl-β-aminotrimethylenglykol) 97
c) Kupplungsprodukte aus Benzamid und Oxo-Verbindungen bezw. Oxy-oxo-Verbindungen (z. B. Methylen-bis-benzamid, Benzal-bis-benzamid, Benzaminoaceton, Pentabenzoylglucosamin) 100
d) Kupplungsprodukte aus Benzamid und Mono- und Polycarbonsäuren (z. B. N-Acetylbenzamid, Dibenzamid, Tribenzamid) 104
e) Kupplungsprodukte aus Benzamid und Kohlensäure (z. B. N-Benzoyl-urethan, N-Benzoyl-harnstoff, N.N'-Dibenzoyl-harnstoff, Benzoylcyanamid, Monobenzoylguanidin, N-Benzoyl-thiocarbamidsäure-O-methylester, N-Benzoylthiohamstoff, Benzoylisocyanat, Benzoylisothiocyanat, Dithiokohlensäurediäthylester-benzoylimid) . . 104
f) Kupplungsprodukte aus Benzamid und Glykolsäure . . . 107
Benzaminoessigsäure, Benzoylglycin, Hippursäure . . . 107
Hippursäuremethylester . . 109
Hippursäurechlorid 109
Hippursäureamid 109
Benzoyl-glycyl-glycin . . . 110
Hippursäurenitril 111
Benziminodiessigsäure . . . 111
g) Kupplungsprodukte aus Benzamid und weiteren acyclischen Oxy-carbonsäuren (z. B. Benzoylalanin, Benzoyl-alanylglycin, Benzoyl-alanyl-alanin, Benzaminovaleriansäuren, N.N'-Dibenzoyl-cystin, Benzoyl-asparaginsäure) 111
h) Kupplungsprodukte aus Benzamid und acyclischen Oxo- und Oxy-oxo-carbonsäuren (z. B. Benzaminoglykolsäure, Hippurylmalonsäure) 116
i) Kupplungsprodukte aus Benzamid und acyclischen Oxysulfonsäuren 117
β-Benzamino-äthan-α-sulfonsäure 117

Seite

k) Kupplungsprodukte aus Benzamid und acyclischen Oxyaminen, sowie Amino-oxycarbonsäuren (z. B. N.N'-Dibenzoyl-trimethylendiamin, N-Benzoyl-ornithin) 117
l) Kupplungsprodukte aus Benzamid und anorganischen Säuren vom Typus $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot Ac$ bezw. $C_6H_5 \cdot CO \cdot NR \cdot Ac$ (z. B. N-Chlor-benzamid, Methionsäure-amid-benzoylamid) 120
m) Verbindungen, die sich von der Isoform des Benzamids $C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot OH$ ableiten (z. B. Benziminomethyläther, N-Methyl-benzimidchlorid) . 120
n) Benzonitril 121
o) Kupplungsprodukte aus 1 Mol Benzoesäure und 2 Mol Ammoniak (z. B. Benzamidin) . 123
Kupplungsprodukte aus Benzoesäure und Hydroxylamin . . 123
a) Derivate des O-Benzoyl-hydroxylamins (Benzoate von Aldoximen und Ketoximen, ferner Verbindungen wie Propionhydroxamsäure-benzoat, N-Benzoyloxy-urethan, Benzoat der Lacthydroxamsäure) 123
b) N-Benzoyl-hydroxylamin und seine Derivate (Benzhydroxamsäure bezw. Benzhydroximsäure, Dibenzhydroxamsäure, Benzhydroximsäurechlorid, Benzoxyamidoxim) . 128
Kupplungsprodukte aus Benzoesäure und Hydrazin usw. . . . 129
Benzoesäurehydrazid und seine Derivate, wie Campherbenzoylhydrazon, Benzaldehyd-benzoylhydrazon, Campherchinon-benzoylhydrazon, Acetyl-benzhydrazid, N.N'-Dibenzoyl-hydrazin, Tribenzoylhydrazin, 1-Benzoyl-semicarbazid, Schwefelsäure-bis-benzhydrazid, Benzalbenzhydrazid-imid bezw. Benzamid-benzalhydrazon, Benzalbenzhydrazidin 129
Dibenzoyl-diimid 136
Benzazid-benzalhydrazon . . . 136
Kupplungsprodukte aus Benzoesäure und Phosphorwasserstoff . 136
Benzophosphid 136
Substitutionsprodukte der Benzoesäure 136
a) Fluor-Derivate 136
Fluorbenzoesäuren 136
b) Chlor-Derivate 138
2-Chlor-benzoesäure 138
3-Chlor-benzoesäure 139
4-Chlor-benzoesäure 140

Seite

Dichlorbenzoesäuren 141
Trichlorbenzoesäure 141
Tetrachlorbenzoesäure . . . 141
Pentachlorbenzoesäure . . . 142
c) Brom-Derivate 142
Brombenzoesäuren 142
Chlorbrombenzoesäuren . . 146
Dibrombenzoesäuren 146
Tribrombenzoesäuren . . . 147
Tetrabrombenzoesäuren . . . 148
Pentabrombenzoesäure . . . 148
d) Jod-Derivate 148
Jodbenzoesäuren 148
Dijodbenzoesäuren 149
Trijodbenzoesäure 150
e) Nitroso-Derivate 150
2-Nitroso-benzoesäure . . . 150
Chlornitrosobenzoesäuren . . 150
f) Nitro-Derivate 150
2-Nitro-benzoesäure 150
3-Nitro-benzoesäure 153
4-Nitro-benzoesäure 157
Fluornitrobenzoesäuren . . 164
Chlornitrobenzoesäuren . . . 165
Bromnitrobenzoesäuren . . 165
Jodnitrobenzoesäuren . . . 166
Dinitrobenzoesäuren 166
Chlordinitrobenzoesäuren . . 167
Trinitrobenzoesäure 167
g) Azido-Derivate 168
Azido-benzoesäuren 168
Schwefelanaloga der Benzoesäure und deren Derivate 169
Monothiobenzoesäure 169
Dithiobenzoesäure 171
Monocarbonsäuren $C_8H_8O_2$ . . . 171
Phenylessigsäure 171
o-Toluylsäure 186
m-Toluylsäure 190
p-Toluylsäure 192
Monocarbonsäuren $C_9H_{10}O_2$ (Hydrozimtsäure, Hydratropasäure, Äthylbenzoesäure, Tolylessigsäuren, Dimethylbenzoesäuren) . 196
Monocarbonsäuren $C_{10}H_{12}O_2$ (z. B. Phenylbuttersäuren, Phenylisobuttersäuren, Cuminsäure, Trimethylbenzoesäuren) 210
Monocarbonsäuren $C_{11}H_{14}O_2$ . . . 215
Monocarbonsäuren $C_{12}H_{16}O_2$ . . . 219
Monocarbonsäuren $C_{13}H_{18}O_2$ usw. . 222
5. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_2$. 224
Monocarbonsäuren $C_9H_8O_2$ (z. B. Zimtsäuren, Atropasäure) . . . 224
Monocarbonsäuren $C_{10}H_{10}O_2$ (z. B. β-Benzal-propionsäure, Phenylcrotonsäuren, α-Benzal-propionsäure, Tolylacrylsäuren, Hydrindencarbonsäuren) 252
Monocarbonsäuren $C_{11}H_{12}O_2$ (z. B. Benzalbuttersäuren, Dimethylzimtsäuren, Tetrahydronaphthoesäuren) 258
Monocarbonsäuren $C_{12}H_{14}O_2$ usw. . 263

Seite

6. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_2$. 265
Phenylpropiolsäure $C_9H_6O_2$ . . . 265
Indencarbonsäuren $C_{10}H_8O_2$ . . . 268
Monocarbonsäuren $C_{11}H_{10}O_2$ (z. B. Cinnamalessigsäure, Dihydronaphthoesäuren) 268
Monocarbonsäuren $C_{12}H_{12}O_2$ usw. . 271

7. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_2$. 274
Monocarbonsäuren $C_{11}H_8O_2$ (α-Naphthoesäure und β-Naphthoesäure) 274
Monocarbonsäuren $C_{12}H_{10}O_2$ usw. . 278

8. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_2$. 279
Monocarbonsäuren $C_{13}H_{10}O_2$ (z. B. Phenylbenzoesäuren) 279
Monocarbonsäuren $C_{14}H_{12}O_2$ (z. B. Diphenylessigsäure) 280
Monocarbonsäuren $C_{15}H_{14}O_2$ (z. B. α-Phenyl-hydrozimtsäure, β-Phenyl-hydrozimtsäure) 284
Monocarbonsäuren $C_{16}H_{16}O_2$ usw. . 288

9. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_2$. 291
Fluorencarbonsäure $C_{14}H_{10}O_2$ . . . 291
Monocarbonsäuren $C_{15}H_{12}O_2$ (z. B. Phenylzimtsäuren) 294
Monocarbonsäuren $C_{16}H_{14}O_2$ usw. . 298

10. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_2$. 303
Monocarbonsäuren $C_{15}H_{10}O_2$ (Anthracencarbonsäuren, Phenanthrencarbonsäure) 303
Monocarbonsäuren $C_{16}H_{12}O_2$ usw. . 305

11. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_2$. 307

12. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_2$. 308

13. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_2$. 311

14. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_2$. 311

15. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-28}O_2$. 312

16. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-30}O_2$. 313

17. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-32}O_2$. 313

18. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-34}O_2$. 314

B. Dicarbonsäuren.

1. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_4$ . . . 314
Dicarbonsäuren $C_5H_6O_4$ (Cyclopropandicarbonsäuren) 314
Dicarbonsäuren $C_6H_8O_4$ (Cyclobutandicarbonsäuren) 315
Dicarbonsäuren $C_7H_{10}O_4$ (Cyclopentan-dicarbonsäuren-(1.2), Caronsäure) 316
Dicarbonsäuren $C_8H_{12}O_4$ (z. B. Hexahydrophthalsäure, Hexahydroisophthalsäure, Hexahydroterephthalsäure, Norpinsäure) . 316
Dicarbonsäuren $C_9H_{14}O_4$ (z. B. Santensäure, Apofenchocamphersäure, Apocamphersäure, Pinsäuren, α-Tanacetogendicarbonsäure) 319

Seite

Dicarbonsäuren $C_{10}H_{16}O_4$ (z. B. Camphencamphersäure, Camphersäure und Isocamphersäure, Isofenchocampher säuren) . . . 321
Dicarbonsäuren $C_{11}H_{18}O_4$ 339
Dicarbonsäuren $C_{12}H_{20}O_4$ und $C_{13}H_{22}O_4$ 341

2. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_4$ . . . 341
Dicarbonsäuren $C_6H_{10}O_4$ (z. B. Tetrahydroterephthalsäuren) . . 341
Dicarbonsäuren $C_9H_{12}O_4$ 342
Dicarbonsäuren $C_{10}H_{14}O_4$ (z. B. Dehydrocamphersäure, Isodehydrocampher säure, Dehydroisofenchocampher säuren) 343
Dicarbonsäuren $C_{11}H_{16}O_4$ usw. . . 347

3. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_4$ . . . 348
Dicarbonsäuren $C_8H_8O_4$ (Dihydroterephthalsäuren) 348

4. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_4$ . . 349
Phthalsäure $C_8H_6O_4$ 349
Isophthalsäure 371
Terephthalsäure 373
Dicarbonsäuren $C_9H_8O_4$ (z. B. Phenylmalonsäure, Homophthalsäure, Methylphthalsäure, Uvitinsäure) 378
Dicarbonsäuren $C_{10}H_{10}O_4$ (z. B. Phenylbernsteinsäure, Benzylmalonsäure, Hydrozimtsäure-o-carbonsäure, Phenylendiessigsäuren, Dimethylphthalsäuren) 380
Dicarbonsäuren $C_{11}H_{12}O_4$ 384
Dicarbonsäuren $C_{12}H_{14}O_4$ usw. . . 386

5. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_4$ . . 389
Dicarbonsäuren $C_{10}H_8O_4$ (Phenylfumarsäure, Benzalmalonsäure, Zimtsäurecarbonsäuren) 389
Dicarbonsäuren $C_{11}H_{10}O_4$ (z. B. Phenylitaconsäure, β-Phenylglutaconsäure, Hydrindendicarbonsäuren) 391
Dicarbonsäuren $C_{12}H_{12}O_4$ 392
Dicarbonsäuren $C_{13}H_{14}O_4$ usw. . . 394

6. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_4$ . . 396
Inden-dicarbonsäure-(1.2) $C_{11}H_8O_4$. 396
Dicarbonsäuren $C_{12}H_{10}O_4$ (Cinnamalmalonsäure, Indenylmalonsäuren) 396
Dicarbonsäuren $C_{13}H_{12}O_4$ usw. . . 398

7. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_4$ . . 399
Dicarbonsäuren $C_{12}H_8O_4$ (Naphthalindicarbonsäuren) 399
Allyl-indenyl-malonsäure $C_{15}H_{14}O_4$ 400

8. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_4$ . . 401
Dicarbonsäuren $C_{14}H_{10}O_4$ (z. B. Diphenyldicarbonsäuren) 401
Dicarbonsäuren $C_{15}H_{12}O_4$ 401
Dicarbonsäuren $C_{16}H_{14}O_4$ (z. B. $\alpha.\alpha'$-Diphenyl-bernsteinsäure) 402

Seite

Dicarbonsäuren $C_{17}H_{16}O_4$ (z. B. Dibenzylmalonsäure) 407
Dicarbonsäuren $C_{18}H_{18}O_4$ usw. . . 409

9. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_4$ . . 411
Dicarbonsäuren $C_{16}H_{12}O_4$ (z. B. Stilbendicarbonsäuren) 411
Dicarbonsäuren $C_{17}H_{14}O_4$ 413
Dicarbonsäuren $C_{18}H_{16}O_4$ (z. B. Truxinsäuren, Truxillsäuren) usw. 413

10. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_4$ . . 417
Anthracen-dicarbonsäure-(1.9) $C_{16}H_{10}O_4$ 417
1.1-Diphenylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3) $C_{17}H_{12}O_4$ 418
Dicarbonsäuren $C_{18}H_{14}O_4$ 418

11. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_4$ . . 419
Dicarbonsäuren $C_{18}H_{12}O_4$ 419
Dicarbonsäuren $C_{22}H_{20}O_4$ usw. . . 420

12. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_4$ . . 420

13. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-30}O_4$ . . 421

14. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-32}O_4$ . . 422

15. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-34}O_4$ . . 423

16. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-36}O_4$ . . 423

17. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-38}O_4$ . . 424

18. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-40}O_4$ . . 425

19. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-58}O_4$ . . 425

C. Tricarbonsäuren.

1. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_6$ . . . 425
Tricarbonsäuren $C_6H_6O_6$ (Cyclopropantricarbonsäuren) 425
Tricarbonsäuren $C_7H_8O_6$ 426
Cyclopentantricarbonsäure $C_8H_{10}O_6$ 426
Tricarbonsäuren $C_9H_{12}O_6$ 426
Tricarbonsäuren $C_{10}H_{14}O_6$ (z. B. Camphosäure) usw. 427

2. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_6$ . . 427

3. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_6$ . . 428
Hemimellitsäure $C_9H_6O_6$ 428
Trimellitsäure $C_9H_6O_6$ 428
Trimesinsäure $C_9H_6O_6$ 430
Tricarbonsäuren $C_{10}H_8O_6$ 430
Tricarbonsäuren $C_{11}H_{10}O_6$ usw. . . 431

Seite

4. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_6$ . . 431

5. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_6$ . . 433

6. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-28}O_6$ . . 433

D. Tetracarbonsäuren.

1. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_8$ . . 433
Tetracarbonsäuren $C_9H_{10}O_8$ (Cyclopentantetracarbonsäuren) usw. . 433

2. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_8$. 434

3. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_8$ (z. B. Mellophansäure $C_{10}H_6O_8$, Prehnitsäure $C_{10}H_6O_8$, Pyromellitsäure $C_{10}H_6O_8$, Benzoldimalonsäure $C_{12}H_{10}O_8$) 435

4. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_8$. 436

5. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_8$. 436

6. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_8$. 437
Naphthalin-tetracarbonsäure-(1.4.5.8) $C_{14}H_6O_8$ 437

7. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_8$ (z. B. Diphenyltetracarbonsäuren) . 437

8. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_8$. 439

9. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_8$. 439

10. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-28}O_8$. 439

11. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-46}O_8$. 440

E. Pentacarbonsäuren.

1. Pentacarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_{10}$. 441

2. Pentacarbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_{10}$. 441
Benzolpentacarbonsäure $C_{11}H_6O_{10}$. 441

F. Hexacarbonsäuren.

1. Hexacarbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_{12}$. 441

2. Hexacarbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_{12}$. 442

3. Hexacarbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_{12}$. 443
Mellitsäure $C_{12}H_6O_{12}$ 443

4. Hexacarbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_{12}$. 444

G. Oktacarbonsäuren.

1. Oktacarbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_{16}$. 444

2. Oktacarbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_{16}$. 445

3. Oktacarbonsäuren $C_nH_{2n-30}O_{16}$. 446

Alphabetisches Register 447
Berichtigungen, Verbesserungen, Zusätze 475

Zeittafel der wichtigsten Literatur-Quellen.

Jahr	A.	A. ch.	Am.	Am. Soc.	Ann. Phys.	Ar. Pth.	Ar.	B.	Biochem. J.	Bio. Z.	Bl.
1910	372—377	[8] 19—21	43—44	32	[4] 31—33	62—63	248	43		23—29	[4] 7
1911	378—385	22—24	45—46	33	34—36	64—66	249	44		30—37	9
1912	386—394	25—27	47—48	34	37—39	67—70	250	45		38—47	11
1913	395—402	28—30	49—50	35	40—42	71—74	251	46	7	48—57	13
1914	403—406	[9] 1—2		36	43—45	75—77	252	47	8	58—67	15
1915	407—410	3—4		37	46—48	78	253	48	9	68—71	17
1916	411	5—6		38	49—51	79	254	49	10	72—77	19
1917	412—413	7—8		39	52—54	80—81	255	50	11	78—84	21
1918	414—417	9—10		40	55—57	82—83	256	51	12	85—92	23
1919	418—419	11—12		41	58—60	84	257	52	13	93—100	25
1920	420—421	13—14		42	61—63	85—88	258	53	14	101—112	27
1921	422—425	15—16		43	64—66	89—91	259	54	15	113—126	29
1922	426—429	17—18		44	67—69	92—95	260	55	16	127—133	31
1923	430—434	19—20		45	70—72	96—100	261	56	17	134—143	33
1924	435—440	[10] 1—2		46	73—75	101—104	1924	57	18	144—154	35
1925	441—445	3—4		47	76—78	105—110	1925	58	19	155—166	37
1926	446—450	5—6		48	79—81	111—118	1926	59	20	167—179	39
1927	451—459	7—8		49	82—84	119—126	1927	60	21	180—191	41
1928	460—467	9—10		50	85—87	127—138	1928	61	22	192—203	43
1929	468—476	11—12		51	[5] 1—3	139—146	1929	62	23	204—216	45
1930	477—484	13—14		52	4—6	147—157	1930	63	24	217—229	47

Jahr	Chem. N.	Ch. I.	Ch. Z.	C. r.	Fr.	G.	H.	Helv.	J. biol. Chem.	J. Chim. phys.	J. phys. Chem.	J. pr.	M.	P.C.H.
1910	101—102	33	34	150—151	49	40	64—70		8	8	14	[2] 81—82	31	51
1911	103—104	34	35	152—153	50	41	71—76		9—10	9	15	83—84	32	52
1912	105—106	35	36	154—155	51	42	77—82		11—13	10	16	85—86	33	53
1913	107—108	36	37	156—157	52	43	83—88		14—16	11	17	87—88	34	54
1914	109—110	37	38	158—159	53	44	89—93		17—19	12	18	89—90	35	55
1915	111—112	38	39	160—161	54	45	94—96		20—23	13	19	91—92	36	56
1916	113—114	39	40	162—163	55	46	97—98		24—28	14	20	93—94	37	57
1917	115—116	40	41	164—165	56	47	99—100		29—32	15	21	95—96	38	58
1918	117	41	42	166—167	57	48	101—103	1	33—36	16	22	97—98	39	59

Jahr	Chem. N.	Ch. I.	Ch. Z.	C. r.	Fr.	G.	H.	Helv.	J. biol. Chem.	J. Chim. phys.	J. phys. Chem.	J. pr.	M.	P.C.H.
1919	118—119	42	43	168—169	58	49	104—108	2	37—40	17	23	99	40	60
1920	120—121	43	44	170—171	59	50	109—111	3	41—45	18	24	100	41	61
1921	122—123	44	45	172—173	60	51	112—117	4	46—49	19	25	101—103	42	62
1922	124—125	45	46	174—175	61	52	118—123	5	50—54	20	26	104—105	43	63
1923	126—127	46	47	176—177	62—63	53	124—131	6	55—58		27	106	44	64
1924	128—129	47	48	178—179	64—65	54	132—141	7	59—62	21	28	107—108	45	65
1925	130—131	48	49	180—181	66—67	55	142—150	8	63—66	22	29	109—111	46	66
1926	132—133	49	50	182—183	68—69	56	151—161	9	67—71	23	30	112—114	47	67
1927	134—135	50	51	184—185	70—72	57	162—172	10	72—75	24	31	115—117	48	68
1928	136—137	51	52	186—187	73—75	58	173—179	11	76—80	25	32	118—119	49—50	69
1929	138—139	52	53	188—189	76—78	59	180—185	12	81—84	26	33	120—123	51—54	70
1930	140—141	53	54	190—191	79—82	60	186—193	13	85—89	27	34	124—128	55—56	71

Jahr	Ph. Ch.	R.	R. A. L.	Soc.	Z. anorg. Ch.	Z. ang. Ch.	Z. El. Ch.	Z. Kr.	Ж.
1910	70—74	29	[5] 19	97	65—68	23	16	47	42
1911	75—77	30	20	99	69—72	24	17	48—49	43
1912	78—80	31	21	101	73—78	25	18	50	44
1913	81—85	32	22	103	79—83	26	19	51—52	45
1914	86—88	33	23	105	84—89	27	20	53	46
1915	89—90	34	24	107	90—93	28	21	54	47
1916	91	35	25	109	94—98	29	22		48
1917		36	26	111	99—101	30	23	55	49
1918	92	37	27	113	102—104	31	24		
1919	93	38	28	115	105—108	32	25		
1920	94—96	39	29	117	109—114	33	26		50—52
1921	97—99	40	30	119	115—119	34	27	56	53
1922	100—102	41	31	121	120—125	35	28	57	54—55
1923	103—107	42	32	123	126—131	36	29	58—59	
1924	108—113	43	33	125	132—141	37	30	60—61	
1925	114—118	44	[6] 1—2	127	142—149	38	31	62	56—57
1926	119—124	45	3—4	1926	150—158	39	32	63—64	58
1927	125—130	46	5—6	1927	159—167	40	33	65	59
1928	131—A 139; B 1	47	7—8	1928	168—176	41	34	66—68	60
1929	A 140—145; B 2—6	48	9—10	1929	177—184	42	35	69—72	61
1930	A 146—151; B 7—10	49	11—12	1930	185—194	43	36	73—76	62

Verzeichnis der Abkürzungen für die wichtigsten Literatur-Quellen.

(Die hier aufgeführten Journale sind vollständig nach dem Original bearbeitet.)

Abkürzung	Titel
A.	LIEBIGS Annalen der Chemie
A. ch.	Annales de Chimie et de Physique (seit 1914 geteilt in: Annales de Chimie und Annales de Physique)
Am.	American Chemical Journal
Am. Soc.	Journal of the American Chemical Society
Ann. Phys.	Annalen der Physik (WIEN und PLANCK)
Ann. Physique	Annales de Physique
Ar.	Archiv der Pharmazie
Ar. Pth.	Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie
B.	Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft
Bio. Z.	Biochemische Zeitschrift
Bl.	Bulletin de la Société Chimique de France
Chem. N.	Chemical News
Ch. I.	Chemische Industrie
Ch. Z.	Chemiker-Zeitung
C. r.	Comptes rendus de l'Académie des Sciences
D. R. P.	Patentschrift des Deutschen Reiches
Fr.	Zeitschrift für analytische Chemie (FRESENIUS)
G.	Gazzetta Chimica Italiana
H.	Zeitschrift für physiologische Chemie (HOPPE-SEYLER)
Helv.	Helvetica Chimica Acta
J. biol. Chem.	Journal of Biological Chemistry
J. Chim. phys.	Journal de Chimie physique
J. phys. Chem.	Journal of Physical Chemistry
J. pr.	Journal für praktische Chemie
L. V. St.	Landwirtschaftliche Versuchsstationen
M.	Monatshefte für Chemie
P. C. H.	Pharmazeutische Zentralhalle
Ph. Ch.	Zeitschrift für physikalische Chemie
R.	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas
R. A. L.	Atti della Reale Accademia dei Lincei (Rendiconti)
Soc.	Journal of the Chemical Society of London
Z. ang. Ch.	Zeitschrift für angewandte Chemie
Z. anorg. Ch.	Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie
Z. Biol.	Zeitschrift für Biologie
Z. El. Ch.	Zeitschrift für Elektrochemie
Z. Kr.	Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie
Ж.	Journal der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft

Verzeichnis der Abkürzungen für weitere Literatur-Quellen.

(Die hier aufgeführten Journale sind nicht vollständig nach dem Original bearbeitet.)

Abkürzung	Titel
Act. chem. Fenn.	Acta Chemica Fennica
Akad. Amsterdam Versl.	Koninkl. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam; Verslag van de gewone vergaderingen der wis- en natuurkundige afdeeling
Am. J. Pharm.	American Journal of Pharmacy
Am. J. Physiol.	American Journal of Physiology
Am. J. Sci.	American Journal of Science
An. Españ.	Anales de la Sociedad Española de Física y Química
Ann. Acad. Sci. Fenn.	Annales Academiae Scientiarum Fennicae
Ann. Chim. applic.	Annali di Chimica applicata
Ann. scient. Jassy	Annales Scientifiques de l'Université de Jassy
Apoth. Ztg.	Apotheker-Zeitung
Arch. Anat. Physiol. (anatom. Abtlg.)	Archiv für Anatomie und Physiologie. Anatomische Abteilung
Arch. Farm. sperim.	Archivio di Farmacologia Sperimentale e Scienze Affini
Arch. Hyg.	Archiv für Hygiene
Arch. Sci. phys. nat. Genève	Archives des Sciences Physiques et Naturelles, Genève
Ark. Kem. Min.	Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi
Ber. Dtsch. pharm. Ges.	Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft
Ber. Heidelberg Akad.	Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie der Wissenschaften (Math.-nat. Kl.)
Berl. Klin. Wchschr.	Berliner Klinische Wochenschrift
Biochem. J.	Biochemical Journal
Bl. Acad. Belg.	Bulletin de l'Académie Royale de Belgique. Classe des Sciences
Bl. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist.	Bulletin de l'Association des Chimistes de Sucrerie et de Distillerie
Bl. Soc. chim. Belg.	Bulletin de la Société Chimique de Belgique
Bl. Soc. Natural. Moscou	Bulletin de la Société Imp. des naturalistes de Moscou
Boll. chim. farm.	Bolletino chimico farmaceutico
Brennstoffchemie	Brennstoff-Chemie
Bull. Bur. Mines	Bulletin (Dep. of the Interior Bureau of Mines)
C.	Chemisches Zentralblatt
Carnegie Inst. Publ.	Carnegie Institution of Washington, Publications
C. Bakt. Parasitenk.	Zentralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde und Infektionskrankheiten. Abt. I und II
C. Bioch. Bioph.	Zentralblatt für Biochemie und Biophysik
Chemische Apparatur	Chemische Apparatur
Ch. Rev. Fett- u. Harz-Ind.	Chemische Revue über die Fett- und Harzindustrie
Chem. met. Eng.	Chemical and Metallurgical Engineering
Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette usw.	Chemische Umschau auf dem Gebiete der Fette, Öle, Wachse und Harze
Chem. Weekbl.	Chemisch Weekblad
Colleg.	Collegium
C. r. Trav. Lab. Carlsberg	Comptes rendus des Travaux du Laboratoire de Carlsberg
Danske Videnskab. Selskab	Kongelige Danske Videnskabernes Selskab, Mathematisk-fysiske Meddelelser
El. Ch. Z.	Elektrochemische Zeitschrift
Färber-Ztg.	Zeitschrift für Färberei, Zeugdruck und den gesamten Farbenverbrauch (seit 1920: Textilberichte)
Farbenztg.	Farben-Zeitung

Abkürzung	Titel
Finska Kemistsamfundets Medd.	Finska Kemistsamfundets Meddelanden
Fortschr. Ch., Phys., phys. Ch.	Fortschritte der Chemie, Physik und Physikalischen Chemie
Frdl.	Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation (Berlin)
Ges. Abh. z. Kenntnis der Kohle	Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle
Gildem.-Hoffm.	E. Gildemeister, Fr. Hoffmann, Die ätherischen Öle. 2. Aufl. von E. Gildemeister. 3 Bände. Miltitz bei Leipzig (1910—1916). 3. Aufl. Bd. I u. II von E. Gildemeister. Miltitz (1928—1929)
Giorn. Farm. Chim.	Giornale di Farmacia, di Chimica e di Scienze Affini
Groth, Ch. Kr.	P. Groth, Chemische Krystallographie. 5 Teile. Leipzig (1906 bis 1919)
J. Franklin Inst.	Journal of the Franklin Institute
J. Gasbel.	Journal für Gasbeleuchtung und verwandte Beleuchtungsarten sowie für Wasserversorgung (seit 1922: Das Gas- und Wasserfach)
J.	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie
J. ind. eng. Chem.	Journal of Industrial and Engineering Chemistry
J. Inst. Brewing	Journal of the Institute of Brewing
J. Landw.	Journal für Landwirtschaft
J. Pharmacol. exp. Ther.	Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics
J. Pharm. Chim.	Journal de Pharmacie et de Chimie
J. Physiology	Journal of Physiology
J. Soc. chem. Ind.	Journal of the Society of Chemical Industry (Chemistry and Industry)
J. Washington Acad.	Journal of the Washington Academy of Sciences
Kali	Kali
Koll. Beih.	Kolloidchemische Beihefte
Mem. and Pr. Manchester Lit. and Phil. Soc.	Memoirs and Proceedings of the Manchester Literary and Philosophical Society
Midl. Drug. Pharm. Rev.	Midland Druggist and pharmaceutical Review
Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg.	Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene
Monit. scient.	Moniteur Scientifique
Münch. med. Wchschr.	Münchener Medizinische Wochenschrift
Nachr. landw. Akad. Petrovsko-Rasumovskoje	Nachrichten der landwirtschaftlichen Akademie zu Petrovsko-Rasumovskoje
Naturwiss.	Naturwissenschaften
Öf. Fi.	Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar
Öf. Sv.	Öfversigt af Kongl. (Svenska) Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar
Öst.-ung.Z.Zucker-Ind.	Österreichisch-ungarische Zeitschrift für Zuckerindustrie und Landwirtschaft
Petroleum	Petroleum
Pflügers Arch. Physiol.	Archiv für die gesamte Physiologie des Menschen und der Tiere (Pflüger)
Pharm. J.	Pharmaceutical Journal (London)
Pharm. Post	Pharmazeutische Post
Philippine J. Sci.	Philippine Journal of Science
Phil. Mag.	Philosophical Magazine and Journal of Science
Phil. Trans.	Philosophical Transactions of the Royal Society of London
Phys. Z.	Physikalische Zeitschrift
Pr. chem. Soc.	Proceedings of the Chemical Society (London)
Pr. Imp. Acad. Tokyo	Proceedings of the Imperial Academy, Tokyo
Pr. Roy. Irish Acad.	Proceedings of the Royal Irish Academy

Abkürzung	Titel
Pr. Roy. Soc.	Proceedings of the Royal Society (London)
Pr. Roy. Soc. Edinburgh	Proceedings of the Royal Society of Edinburgh
Schimmel & Co. Ber.	Berichte von SCHIMMEL & Co.
Schultz, Tab.	G. SCHULTZ, Farbstofftabellen. 6. Aufl. (Berlin 1923); 7. Aufl. (Leipzig 1931)
Schweiz. Wchschr. Chem. Pharm.	Schweizerische Wochenschrift für Chemie und Pharmacie (seit 1914: Schweizerische Apotheker-Zeitung)
Skand. Arch. Physiol.	Skandinavisches Archiv für Physiologie
Svensk Kemisk Tidskr.	Svensk Kemisk Tidskrift
Therapeut. Monatsh.	Therapeutische Halb-Monatshefte
Trans. New Zealand Inst.	Transactions and Proceedings of the New-Zealand Institute
Z. Dtsch. Öl- u. Fettind.	Zeitschrift der Deutschen Öl- und Fettindustrie
Z. exp. Path. Ther.	Zeitschrift für experimentelle Pathologie und Therapie (seit 1921: Zeitschrift für die gesamte Experimentelle Medizin)
Z. ges. Naturw.	Zeitschrift für die gesamten Naturwissenschaften
Z. ges. Schieß-Sprengstoffwesen	Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen
Z. Nahr.-Genußm.	Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel sowie der Gebrauchsgegenstände
Z. öffentl. Ch.	Zeitschrift für öffentliche Chemie
Z. wiss. Mikr.	Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie und für mikroskopische Technik
Z. wiss. Phot.	Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie
Z. Zuckerind. Böhmen	Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen (jetzt: Zeitschrift für Zuckerindustrie der čechoslowakischen Republik)

Weitere Abkürzungen.

absol.	=	absolut
ac.	=	alicyclisch
äther.	=	ätherisch
AGFA	=	Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation
akt.	=	aktiv
alkal.	=	alkalisch
alkoh.	=	alkoholisch
ang.	=	angular
Anm.	=	Anmerkung
ar.	=	aromatisch
asymm.	=	asymmetrisch
At.-Gew.	=	Atomgewicht
Atm.	=	Atmosphäre
B.	=	Bildung
BASF	=	Badische Anilin- und Sodafabrik
ber.	=	berechnet
bezw.	=	beziehungsweise
ca.	=	circa
D	=	Dichte
D_4^{20}	=	Dichte bei 20°, bezogen auf Wasser von 4°
Darst.	=	Darstellung
Dielektr.-Konst.	=	Dielektrizitäts-Konstante
E	=	Erstarrungspunkt
Einw.	=	Einwirkung
Ergw.	=	Ergänzungswerk
F	=	Schmelzpunkt
gem.-	=	geminus-
Hptw.	=	Hauptwerk
inakt.	=	inaktiv
K bezw. k	=	elektrolytische Dissoziationskonstante
konz.	=	konzentriert
korr.	=	korrigiert
Kp	=	Siedepunkt
Kp_{750}	=	Siedepunkt unter 750 mm Druck
lin.	=	linear
lin.-ang.	=	linear-angular
m-	=	meta-
Min.	=	Minute
Mol.-Gew.	=	Molekulargewicht
Mol.-Refr.	=	Molekularrefraktion
ms-	=	meso-
n (in Verbindung mit Zahlen)	=	Brechungsindex
n (in Verbindung mit Namen)	=	normal
o-	=	ortho-
opt.-akt.	=	optisch-aktiv
p-	=	para-
prim.	=	primär
Prod.	=	Produkt
racem.	=	racemisch
s.	=	siehe
s. a.	=	siehe auch
S.	=	Seite
sek.	=	sekundär
s. o.	=	siehe oben
spezif.	=	spezifisch
Spl.	=	Supplement
Stde.	=	Stunde
stdg.	=	stündig
Stdn.	=	Stunden
s. u.	=	siehe unten
symm.	=	symmetrisch
Syst. No.	=	System-Nummer
Temp.	=	Temperatur
tert.	=	tertiär
Tl., Tle., Tln.	=	Teil, Teile, Teilen
V.	=	Vorkommen
verd.	=	verdünnt
vgl. a.	=	vergleiche auch
vic.-	=	vicinal-
Vol.	=	Volumen
wäßr.	=	wäßrig
Zers.	=	Zersetzung
%	=	Prozent
%ig	=	prozentig

Übertragung der griechischen Buchstaben in Ziffern.

α	β	γ	δ	ε	ζ	η	ϑ	ι	κ	λ	μ	ν	ξ	ο	π	ϱ	σ	τ	υ	φ	χ	ψ	ω
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24

Zusammenstellung der Zeichen für Maßeinheiten.

m, cm, mm	=	Meter, Zentimeter, Millimeter.
m^2, cm^2, mm^2	=	Quadratmeter, Quadratzentimeter, Quadratmillimeter.
m^3, cm^3, mm^3	=	Kubikmeter, Kubikzentimeter, Kubikmillimeter.
t, kg, g, mg	=	Tonne, Kilogramm, Gramm, Milligramm.
Mol	=	Gramm-Molekül (Mol.-Gew. in Gramm).
l	=	Liter.
h	=	Stunde.
min	=	Minute.
sec	=	Sekunde.
grad	=	Grad.
°	=	Celsiusgrad.
° absol.	=	Grad der absoluten Skala.
cal	=	Grammcalorie (kleine Calorie).
kcal	=	Kilogrammcalorie (große Calorie).
Atm.	=	760 mm Hg.
dyn	=	gcm/sec^2.
megadyn	=	10^6 dyn.
bar	=	dyn/cm^2.
megabar	=	10^6 bar.
Å	=	10^{-7} mm.
$m\mu$	=	10^{-6} mm.
μ	=	10^{-3} mm.
Amp.	=	Ampère.
Milliamp.	=	Milliampère.
Amp.-h	=	Ampère-Stunde.
W	=	Watt.
kW	=	Kilowatt.
Wh	=	Wattstunde.
kWh	=	Kilowattstunde.
Coul.	=	Coulomb.
Ω	=	Ohm.
rez. Ohm	=	reziproke Ohm.
V	=	Volt.
Joule	=	Joule.

Erklärung der Hinweise auf das Hauptwerk.

1. Die in *Klammern gesetzten, kursiv gedruckten Zahlen* hinter den Namen von Verbindungen geben die Seite an, auf der die gleiche Verbindung im entsprechenden Bande des Hauptwerkes zu finden ist.

2. Findet man im Text eine *geschweifte Klammer* {...}, so bedeutet dies, daß die an die Klammer sich unmittelbar anschließenden Angaben nur Ergänzungen zu denselben Sätzen des Hauptwerkes sind, die durch die in der Klammer angeführten Stichworte gekennzeichnet sind.

3. In den *Seitenüberschriften* findet man in fetter Kursivschrift diejenigen Seiten des Hauptwerkes angegeben, zu denen die auf der betreffenden Seite des Ergänzungsbandes befindlichen Ergänzungen gehören.

4. ***Berichtigungen*** zum Hauptwerk sind in Kursivschrift gesetzt.

ZWEITE ABTEILUNG

ISOCYCLISCHE VERBINDUNGEN

(FORTSETZUNG)

IV. Carbonsäuren.

A. Monocarbonsäuren.

1. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_2$.

1. Cyclopropancarbonsäure, Trimethylencarbonsäure $C_4H_6O_2 = H_2C<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$ *(S. 4).* Über den Reinheitsgrad der nachstehend aufgeführten Präparate lassen sich sichere Angaben nicht machen. — Kp_{760}: 181—182° (HALLER, BENOIST, *C. r.* **154**, 1568), 183—184° (ÖSTLING, *Soc.* **101**, 472). $D_4^{19,7}$: 1,0897 (Ö.). Viscosität bei 25°: 0,0298 g/cm sec (THOLE, *Soc.* **105**, 2011). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 488,3 kcal/Mol (SUBOW, Ж. **45**, 246; *C.* **1913 I**, 2026; vgl. SWIETOSLAWSKI, *Am. Soc.* **42**, 1099), 479,4 kcal/Mol (ROTH, Ö., *B.* **46**, 310). $n_\alpha^{20,9}$: 1,4345; $n_D^{20,9}$: 1,4370; $n_\beta^{20,9}$: 1,4433; $n_\gamma^{20,9}$: 1,4484 (Ö.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1{,}36\times10^{-5}$ (aus der Leitfähigkeit berechnet) (R., Ö.).

Methylester $C_5H_8O_2 = C_3H_5\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Cyclopropancarbonsäure bei der Einw. von Methyljodid (ÖSTLING, *Soc.* **101**, 472). — Kp_{764}: 119°. $D_4^{20,1}$: 0,9848. $n_\alpha^{19,1}$: 1,4118; $n_D^{19,1}$: 1,4144; $n_\beta^{19,1}$: 1,4196; $n_\gamma^{19,1}$: 1,4244.

Äthylester $C_6H_{10}O_2 = C_3H_5\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 4).* Viscosität bei 25°: 0,0098 g/cm sec (THOLE, *Soc.* **105**, 2011). — Gibt mit Methylmagnesiumjodid Dimethyl-cyclopropyl-carbinol (ALEXEJEW, Ж. **37**, 418; *C.* **1905 II**, 403; vgl. BRUYLANTS, *C.* **1909 I**, 1859; *R.* **28**, 192) und eine ungesättigte Verbindung $C_6H_{11}I$(?) [Kp_{752}: 176—180° (geringe Zersetzung); D_0^{20}: 1,4305] (KISHNER, KLAWIKORDOW, Ж. **43**, 596; *C.* **1911 II**, 363).

2. Carbonsäuren $C_5H_8O_2$.

1. ***Cyclobutancarbonsäure, Tetramethylencarbonsäure*** $C_5H_8O_2 = H_2C<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$ *(S. 5).* F: —2° (EYKMAN, *C.* **1911 II**, 1030), —6° (ÖSTLING, *Soc.* **101**, 473). Kp_{759}: 195—195,6° (ÖST.); $Kp_{2-2,5}$: 74—75° (EYK.). $D_4^{14,4}$: 1,0656 (EYK.); $D_4^{19,1}$: 1,0577 (ÖST.). Viscosität bei 25°: 0,0245 g/cm sec (THOLE, *Soc.* **105**, 2011). Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 645,1 kcal/Mol (SUBOW, Ж. **45**, 246; *C.* **1913 I**, 2026; vgl. SWIETOSLAWSKI, *Am. Soc.* **42**, 1099), 641,0 kcal/Mol (ROTH, ÖSTLING, *B.* **46**, 311). $n_\alpha^{14,4}$: 1,4446; $n_\beta^{14,4}$: 1,4528; $n_\gamma^{14,4}$: 1,4575 (EYK., *Chem. Weekbl.* **8**, 664). n_α^{19}: 1,4407; n_D^{19}: 1,4434; n_β^{19}: 1,4490; n_γ^{19}: 1,4539 (ÖST.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1{,}73\times10^{-5}$ (aus der Leitfähigkeit berechnet) (R., ÖST., *B.* **46**, 315). — {Bei der Elektrolyse des Kaliumsalzes ..... (DEMJANOW, DOJARENKO, *B.* **40**, 2596); Ж. **43**, 839). Cyclobutancarbonsäure wird durch Wasserstoff in Gegenwart von Platin in essigsaurer Lösung bei 25° nicht reduziert (BÖESEKEN, *R.* **37**, 264). Das Silbersalz liefert beim Erhitzen mit Jod auf dem Wasserbad entgegen der Angabe des *Hptw.* nur Cyclobutancarbonsäure-cyclobutylester (DEMJANOW, DOJARENKO, *B.* **40**, 2594; Ж. **43**, 836). — $AgC_5H_7O_2$. Nadeln (aus Wasser) (CAMPBELL, THORPE, *Soc.* **97**, 2425).

Methylester $C_6H_{10}O_2 = C_4H_7\cdot CO_2\cdot CH_3$. Kp: 136—136,5° (SUBOW, Ж. **45**, 247; *C.* **1913 I**, 2026). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 816,4 kcal/Mol (SU.; vgl. SWIETOSLAWSKI, *Am. Soc.* **42**, 1099).

Äthylester $C_7H_{12}O_2 = C_4H_7\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 5).* Kp_{750}: 151°; $D_4^{19,9}$: 0,9525 (ÖSTLING, *Soc.* **101**, 474). Viscosität bei 25°: 0,00996 g/cm sec (THOLE, *Soc.* **105**, 2011). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 964,8 kcal/Mol (ROTH, ÖST., *B.* **46**, 310). $n_\alpha^{18,5}$: 1,4234; $n_D^{18,5}$: 1,4259; $n_\beta^{18,5}$: 1,4309; $n_\gamma^{18,5}$: 1,4358 (ÖST.).

Cyclobutylester $C_9H_{14}O_2 = C_4H_7 \cdot CO_2 \cdot C_4H_7$ *(S. 5)*. Kp_{750}: 198,5—199° (korr.); D_{15}^{15}: 1,003; $D_{15,9}^{15,9}$: 1,0007; D_{20}^{20}: 0,9980; $n_D^{15,9}$: 1,4551 (DEMJANOW, DOJARENKO, Ж. **43**, 836; *C.* **1911** II, 1681).

Cyclobutancarbonsäureester des Cyclobutylcarbinols $C_{10}H_{16}O_2 = C_4H_7 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_4H_7$. *B.* Durch Oxydation von Cyclobutylcarbinol mit Chromschwefelsäure (DEMJANOW, Ж. **42**, 840; *C.* **1910** II, 1749). — Kp: 218—220°. D_{15}^{15}: 0,9795. n_D^{15}: 1,4546.

2. ***Cyclopropylessigsäure*** $C_5H_8O_2 = \begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix}\!\!>\!CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 6)*. Kp_{740}: 189—190°; D_{15}^{15}: 1,0178; D_{15}^{15}: 1,0148; D_{20}^{20}: 1,0128; n_D^{15}: 1,4368; n_D^{20}: 1,4343 (DEMJANOW, DOJARENKO, Ж. **43**, 843; *C.* **1911** II, 1681).

3. ***2-Methyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)*** $C_5H_8O_2 = \begin{matrix} CH_3 \cdot HC \\ H_2C \end{matrix}\!\!>\!CH \cdot CO_2H$ *(S. 6)*. *B.* Aus 2-Methyl-cyclopropylglyoxylsäure bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd (WOHLGEMUTH, *A. ch.* [9] **3**, 156). — Kp_{14}: 96,5°. D_4^{20}: 1,0267. n_α^{20}: 1,4375; n_β^{20}: 1,4411; n_β^{20}: 1,4475. — Beständig gegen sehr verd. $KMnO_4$-Lösung.

Chlorid $C_5H_7OCl = C_4H_7 \cdot COCl$. *B.* Aus 2-Methyl-cyclopropan-carbonsäure-(1) und Thionylchlorid bei 50—90° (WOHLGEMUTH, *A. ch.* [9] **3**, 159). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{18}: 39,5°.

3. Carbonsäuren $C_6H_{10}O_2$.

1. ***Cyclopentancarbonsäure*** $C_6H_{10}O_2 = \begin{matrix} H_2C—CH_2 \\ H_2C—CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH \cdot CO_2H$ *(S. 6)*. *B.* Aus 2-Chlor-cyclohexanon-(1) bei der Einw. von alkoh. Kalilauge (FAWORSKI, BOSHOWSKI, Ж. **46**, 1099; *C.* **1915** I, 984). Aus Cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1) bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel bei 170—175° (EYKMAN, *C.* **1911** II, 1029). — F: 4—5° (F., B.), 3,5° (EYK.). Kp_{764}: 215—216° (F., B.); Kp_{752}: 212,5—213,5° (NAMETKIN, RUSHENZOWA, Ж. **46**, 1543; *C.* **1915** I, 1111); Kp_{25}: 116—118° (F., B.); Kp_7: 92—93° (EYK.). $D_4^{15,5}$: 1,0555 (EYK.); D_4^{20}: 1,0527 (F., B.), 1,0524 (N., R.). $n_\alpha^{15,5}$: 1,4533; $n_\beta^{15,5}$: 1,4614; $n_\gamma^{15,5}$: 1,4661 (EYK., *Chem. Weekbl.* **8**, 659); n_D^{20}: 1,4532 (N., R.). — Bildet mit Kupfer-, Kobalt-, Nickel- und Eisensalzen benzinlösliche Salze von intensiver Farbe (CHARITSCHKOW, *Ch. Z.* **36**, 1378; vgl. CH., *Ch. Z.* **34**, 479; **35**, 463, 1405).

Äthylester $C_8H_{14}O_2 = C_5H_9 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Chlor-cyclohexanon-(1) und alkoh. Natriumäthylat-Lösung unter Kühlung (FAWORSKI, BOSHOWSKI, Ж. **50**, 587; *C.* **1923** III, 1359). — Fruchtartig riechende Flüssigkeit. Kp_{752}: 172—174°. Flüchtig mit Wasserdampf.

2. ***1-Methyl-cyclobutan-carbonsäure-(1)*** $C_6H_{10}O_2 = H_2C\!<\!\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3) \cdot CO_2H$.

2-Nitro-1-methyl-cyclobutan-carbonsäure-(1) $C_6H_9O_4N = H_2C\!<\!\begin{matrix} CH(NO_2) \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3) \cdot CO_2H$. **Linksdrehende Form.** Zur Konstitution vgl. PORTER, NOYES, *Am. Soc.* **45**, 2368. — *B.* Durch Erwärmen von Nitroisocampholacton (Syst. No. 2460) mit Natronlauge (NOYES, HOMBERGER, *Am. Soc.* **32**, 1668; P., N., *Am. Soc.* **45**, 2370). — F: 73—74° (N., H.), 70—72° (P., N.). $[\alpha]_D^{20}$: —87,31°; Rotationsdispersion: P., N. Leicht löslich in Äther und Benzol, fast unlöslich in Ligroin. — $AgC_6H_8O_4N$. Schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_6H_8O_4N)_2 + 2{,}5\,H_2O$. Nadeln. Mäßig löslich in Wasser.

2-Nitro-1-methyl-cyclobutan-carbonsäure-(1)-methylester $C_7H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_4H_5(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der 2-Nitro-1-methyl-cyclobutan-carbonsäure-(1) und Methyljodid in Äther (PORTER, NOYES, *Am. Soc.* **45**, 2371). — Kp_5: 120—125° (geringe Zersetzung). D^{20}: 1,1691. n: 1,4416. $[\alpha]_{578}^{25}$: —80,2°; $[\alpha]_{546}^{25}$: —93,2°. — Gibt mit Natriumäthylat in Alkohol ein Natriumsalz, das durch verdünnte Schwefelsäure unter Blaufärbung zersetzt wird.

2-Nitro-1-methyl-cyclobutan-carbonsäure-(1)-amid $C_6H_{10}O_3N_2 = O_2N \cdot C_4H_5(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Nitroisocampholacton (Syst. No. 2460) bei der Einw. von kaltem konzentriertem, wäßrigem Ammoniak oder beim Erwärmen mit alkoh. Ammoniak (NOYES, HOMBERGER, *Am. Soc.* **32**, 1668; PORTER, N., *Am. Soc.* **45**, 2370). — Krystalle (aus Benzol). F: 96—97° (N., H.), 94—95° (P., N.). — $NaC_6H_9O_3N_2$. *B.* Aus dem Amid und Natriumäthylat in Alkohol (P., N.).

3. ***1.1-Dimethyl-cyclopropan-carbonsäure-(2)*** $C_6H_{10}O_2 = \begin{matrix} H_2C \\ | \\ (CH_3)_2C \end{matrix}\!\!>\!CH \cdot CO_2H$ *(S. 7).* *B.* Aus 1.1-Dimethyl-2-isobutenyl-cyclopropan bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat-Lösung (KISHNER, Ж. 45, 963; *C.* 1913 II, 2130). — Kp_{751}: 198°. D_0^{18}: 0,8990. n_D: 1,4385.

4. Carbonsäuren $C_7H_{12}O_2$.

1. ***Cyclohexancarbonsäure, Hexahydrobenzoesäure*** $C_7H_{12}O_2 = H_2C\!<\!\begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix}\!>\!CH \cdot CO_2H$ *(S. 7).* *B.* Aus 2-Chlor-cycloheptanon-(1) beim Kochen mit Kaliumcarbonat-Lösung (KÖTZ, BLENDERMANN, ROSENBUSCH, SIBRINGHAUS, *A.* 400, 68; vgl. MEERWEIN, *A.* 417, 259 Anm. 2) oder bei der Einw. von alkoh. Kalilauge (FAWORSKI, BOSHOWSKI, Ж. 50, 585; *C.* 1923 III, 1359). Durch Einw. von Natriumhypobromit-Lösung auf Hexahydroacetophenon (WALLACH, *A.* 389, 193). Aus Benzoesäure bei der Hydrierung in essigsaurer Lösung in Gegenwart von kolloidalem Platin (SKITA, MEYER, *B.* 45, 3592) oder Platinschwarz (WILLSTÄTTER, HATT, *B.* 45, 1476). — F: 31° (W.). Kp_{15}: 125° (GODCHOT, *Bl.* [4] 9, 261). $D_4^{20.0}$: 1,0253 (EYKMAN, *C.* 1911 II, 1030). Viscosität bei 50°: 0,0838 g/cmsec (THOLE, *Soc.* 105, 2011). Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 942,3 kcal/Mol (SUBOW, Ж. 45, 247; *C.* 1913 I, 2026; vgl. SWIETOSLAWSKI, *Am. Soc.* 42, 1099). $n_\alpha^{20.6}$: 1,4538; $n_\beta^{20.6}$: 1,4620; $n_\gamma^{20.6}$: 1,4667 (EYK., *Chem. Weekbl.* 8, 668). — Liefert beim Leiten über Palladiummohr bei 300° in einer Wasserstoff-Atmosphäre unter vermindertem Druck Benzoesäure (ZELINSKY, UKLONSKAJA, Ж. 45, 56; *B.* 45, 3677). Wird von siedender Salpetersäure (D: 1,2) nicht angegriffen (NAMETKIN, RUSHENZOWA, Ж. 46, 1542; *C.* 1915 I, 1111). — Bewirkt bei Hunden nach subcutaner Injektion vermehrte Hippursäure-Ausscheidung (FRIEDMANN, *Bio. Z.* 35, 55). — Natriumsalz. Die Schmelze ist krystallin-flüssig (VORLÄNDER, *B.* 43, 3126). — Kaliumsalz. Sintert bei 245°; F: 280°; die Schmelze ist krystallin-flüssig (V., *B.* 43, 3126, 3132). — Rubidiumsalz. Die Schmelze ist krystallin-flüssig (V., *B.* 43, 3126).

Methylester $C_8H_{14}O_2 = C_6H_{11} \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 8).* *B.* Durch Hydrierung von Benzoesäuremethylester in Gegenwart von Nickel bei 180° (SABATIER, MURAT, *C. r.* 154, 924). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{12}: 65—66° (KÖTZ, BLENDERMANN, ROSENBUSCH, SIBRINGHAUS, *A.* 400, 69; MEERWEIN, *A.* 417, 259 Anm. 2).

Äthylester $C_9H_{16}O_2 = C_6H_{11} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 8).* *B.* Durch Hydrierung von Benzoesäureäthylester in Gegenwart von Nickel bei 180° (SABATIER, MURAT, *C. r.* 154, 924). — Kp: 196°; D^{16}: 0,962 (S., M.). Viscosität bei 25°: 0,0179 g/cmsec (THOLE, *Soc.* 105, 2011). n_D^{15}: 1,452 (S., M.). — Liefert beim Leiten über Palladiummohr bei 290—300° in einer Wasserstoff-Atmosphäre unter vermindertem Druck Benzoesäureäthylester (ZELINSKY, UKLONSKAJA, Ж. 45, 56; *B.* 45, 3677).

Isoamylester $C_{12}H_{22}O_2 = C_6H_{11} \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$. *B.* Durch Hydrierung von Benzoesäureisoamylester in Gegenwart von Nickel bei 200—205° (SABATIER, MURAT, *C. r.* 154, 924). — Ziemlich angenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 247°. D^{13}: 0,934. n_D^{13}: 1,458.

Hexahydrobenzoesäureester des Myrtenols $C_{17}H_{28}O_2 = C_6H_{11} \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{15}$. Dampfspannungskurve: SCHUMACHER, *C.* 1918 II, 598. $[\alpha]_D^{20}$: +25,76°; Rotationsdispersion: RUPE, *A.* 409, 345. Ultraviolettes Absorptionsspektrum: R., SILBERSTROM, *A.* 414, 105.

Hexahydrobenzoesäurechlorid $C_7H_{11}OCl = C_6H_{11} \cdot COCl$ *(S. 9).* *B.* Aus Hexahydrobenzoesäure und Thionylchlorid (DARZENS, ROST, *C. r.* 153, 773). — Raucht an der Luft (D., R.). Kp: 179—180°; Kp_{40}: 100° (GODCHOT, *Bl.* [4] 9, 262); Kp_{17}: 76° (D., R.).

Hexahydrobenzoyl-aminoessigsäure, Hexahydrohippursäure $C_9H_{15}O_3N = C_6H_{11} \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Hexahydrobenzoesäurechlorid und Glykokoll in Natronlauge (GODCHOT, *Bl.* [4] 9, 262). — Nadeln (aus Wasser). F: 152°. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther in der Wärme. — Gibt bei der Destillation in Gegenwart von Zinkchlorid Hexahydrobenzoesäurenitril. — $Cu(C_9H_{14}O_3N)_2 + H_2O$. Bläuliche Blättchen (aus sehr verd. Alkohol).

Hexahydrohippursäuremethylester $C_{10}H_{17}O_3N = C_6H_{11} \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Hexahydrohippursäure beim Erhitzen mit Methanol und Schwefelsäure (GODCHOT, *Bl.* [4] 9, 263). — Nadeln. F: 100—101°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Wasser.

Hexahydrohippursäureäthylester $C_{11}H_{19}O_3N = C_6H_{11} \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Hexahydrohippursäure beim Erhitzen mit Alkohol und Schwefelsäure (GODCHOT, *Bl.* [4] 9, 263). — Nadeln. F: 75—76°.

Hexahydrohippursäureamid $C_9H_{16}O_2N_2 = C_6H_{11} \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Hexahydrohippursäureäthylester bei der Einw. von konzentriertem wäßrigem Ammoniak

(Godchot, *Bl.* [4] **9**, 263). — Krystalle (aus Wasser). F: 195—196°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol und Methanol in der Wärme.

Hexahydrobenzoesäurenitril $C_7H_{11}N = C_6H_{11}CN$ *(S. 9)*. *B.* Bei allmählichem Zusatz von Cyclohexylmagnesiumbromid zu einer äther. Dicyanlösung unter Kühlung (Grignard, Bellet, *C. r.* **155**, 45; G., B., Courtot, *A. ch.* [9] **12**, 368). Durch Destillation von Hexahydrohippursäure in Gegenwart von $ZnCl_2$ (Godchot, *Bl.* [4] **9**, 264). — Riecht stark und unangenehm. Kp: 184—185° (Go.); Kp_{16}: 75—77° (G., B., C.). D_4^{25}: 0,913; n_D^{25}: 1,453 (G., B. C.).

1.2.3.4.5.6-Hexachlor-cyclohexan-carbonsäure-(1), 1.2.3.4.5.6-Hexachlor-hexahydrobenzoesäure, Benzoesäure-hexachlorid $C_7H_6O_2Cl_6$ = $ClHC<\begin{matrix}CHCl\cdot CHCl\\CHCl\cdot CHCl\end{matrix}>CCl\cdot CO_2H$. Nicht identisch mit der gleichnamigen Verbindung des *Hptw.*, *S. 9*. — *B.* Durch Einw. von 1 Mol Chlor auf Benzoylchlorid im Licht und Behandlung des Reaktionsproduktes mit siedendem Wasser (Bornwater, Holleman, *R.* **31**, 240). — Krystalle (aus Benzol). F: 236°. — Zerfällt bei der Einw. von alkoh. Natronlauge in Trichlorbenzoesäure und 3 Mol Salzsäure.

1.2.3.4.5.6-Hexachlor-hexahydrobenzoesäurechlorid $C_7H_5OCl_7 = C_6H_5Cl_6\cdot COCl$. *B.* Bei der Einw. von 3 Mol Chlor auf Benzoylchlorid im Licht (Bornwater, Holleman, *R.* **31**, 241). — $Kp_{0,5}$: 171—172°. — Gibt bei Einw. von alkoh. Natronlauge Trichlorbenzoesäure.

Hexahydrothiobenzoesäure-O-methylester $C_8H_{14}OS$ = $H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot CS\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Thiokohlensäure-O-methylester-chlorid und Cyclohexylmagnesiumjodid (Delépine, *C. r.* **153**, 281; *Bl.* [4] **9**, 908). — Nicht rein erhalten. Hellgelbe Flüssigkeit. Kp_{12}: 90—100°. Mischbar mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

2. ***Cyclopentylessigsäure*** $C_7H_{12}O_2 = \begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\\H_2C\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 10)*. D_4^{20}: 1,0083; $n_\alpha^{20,0}$: 1,4458; $n_\beta^{20,0}$: 1,4538; $n_\gamma^{20,0}$: 1,4584 (Eykman, *Chem. Weekbl.* **8**, 659; *C.* **1911** II, 1029).

1-Brom-cyclopentylessigsäure $C_7H_{11}O_2Br = \begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\\H_2C\cdot CH_2\end{matrix}>CBr\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus [Cyclopenten-(1)-yl]-essigsäure und Bromwasserstoffsäure (Harding, Haworth, *Soc.* **97**, 492). — Tafeln (aus Petroläther). F: 76°.

1-Brom-cyclopentylessigsäureäthylester $C_9H_{15}O_2Br = \begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\\H_2C\cdot CH_2\end{matrix}>CBr\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Cyclopentanol-(1)-essigsäure-(1)-äthylester beim Erwärmen mit Bromwasserstoffsäure (Harding, Haworth, *Soc.* **97**, 493). — Angenehm riechendes Öl. Kp_{35}: 142—143°. — Gibt beim Behandeln mit Dimethylanilin [Cyclopenten-(1)-yl]-essigsäureäthylester.

3. ***1-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)*** $C_7H_{12}O_2 = \begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\\H_2C\cdot CH_2\end{matrix}>C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Kohlendioxyd auf die aus 1-Chlor-1-methyl-cyclopentan und Magnesium in Äther hergestellte Lösung von 1-Methyl-cyclopentylmagnesiumchlorid (Tschitschibabin, *Ж.* **45**, 186; *C.* **1913** I, 2028; Meerwein, *A.* **405**, 171; **417**, 263). — Unangenehm riechendes Öl. Kp: 219—219,5° (korr.) (Tsch.), 216—217° (korr.) (Petrow, *Ж.* **45**, 644; *C.* **1913** II, 1380); Kp_{16}: 116—117° (M.). D^{20}: 1,0211 (M.); D_4^{20}: 1,0218; D_4^{0}: 1,0392 (Tsch.); D_4^{0}: 1,0386 (P.). n_D^{20}: 1,4529 (M.). Mischbar mit Alkohol und Äther, schwer löslich in Wasser (Tsch.). — $AgC_7H_{11}O_2$. Nadeln (aus Wasser) (Tsch.). — $Cd(C_7H_{11}O_2)_2$. Tafeln (aus Wasser). 100 g einer bei 18,5° gesättigten wäßr. Lösung enthalten 3,5 g Cadmiumsalz (Tsch.).

Methylester $C_8H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_5H_8\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Methyljodid in siedendem Äther (Tschitschibabin, *Ж.* **45**, 187; *C.* **1913** I, 2028). — Unangenehm riechende Flüssigkeit, deren Dämpfe zum Husten reizen. Kp_{721}: 159,5° (korr.). $D_4^{18,5}$: 0,9657; D_4^{0}: 0,9850. $n_D^{18,5}$: 1,4373.

Chlorid $C_7H_{11}OCl = CH_3\cdot C_5H_8\cdot COCl$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) beim Erwärmen mit Phosphortrichlorid (Meerwein, *A.* **405**, 172). — Kp_{15}: 61°. — Liefert 1-Methyl-1-acetyl-cyclopentan in geringer Menge bei der Umsetzung mit Zinkdimethyl (M., *A.* **405**, 172), in guter Ausbeute bei der Einw. von 1 Mol Methylmagnesiumjodid in Äther unter Kühlung (M., *A.* **417**, 264).

Amid $C_7H_{13}ON = CH_3\cdot C_5H_8\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in die Benzol-Lösung von 1-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-chlorid (Tschitschibabin, *Ж.* **45**, 188; *C.* **1913** I, 2028). — Plättchen (aus Benzol). F: 124—125°. Schwer löslich in Petroläther.

4. ***2-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)*** $C_7H_{12}O_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH(CH_3) \\ | \quad\quad \diagdown \\ H_2C \quad\quad CH \cdot CO_2H \\ \quad\quad\quad\quad / \\ \quad\quad\quad CH_2 \end{matrix}$.

4-Brom-2-methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-äthylester $C_9H_{15}O_2Br = CH_3\cdot C_5H_7Br\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Einheitlichkeit fraglich). — *B.* Aus 2-Methyl-cyclopentanol-(4)-carbonsäure-(1) bei der Einw. von rauchender Bromwasserstoffsäure und Veresterung der rohen 4-Brom-2-methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) mit alkoh. Schwefelsäure (HOPE, PERKIN, *Soc.* **99**, 771). — Öl. Kp_{20}: 123—125°. — Beim Kochen mit Diäthylanilin erhält man geringe Mengen 2-Methyl-cyclopenten-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester neben anderen Methylcyclopentencarbonsäureäthylestern(?).

5. ***3-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)*** $C_7H_{12}O_2 = \begin{matrix} CH_3\cdot HC\cdot CH_2 \\ | \quad\quad \diagdown \\ H_2C\cdot CH_2 \quad CH\cdot CO_2H \end{matrix}$.

Inaktive Form *(S. 12)*. *B.* Durch Oxydation von 3-Methyl-1-formyl-cyclopentan mit Ag_2O (TIFFENEAU, *C. r.* **159**, 773; Priv.-Mitt.). Aus 4-Chlor-1-methyl-cyclohexanon-(3) bei der Einw. von alkoh. Kalilauge (FAWORSKI, BOSHOWSKI, Ж. **46**, 1101; *C.* **1915 I**, 984). — Kp_{13}: 108—111° (T.); Kp_{771}: 220—221° (F., B.). D_4^{20}: 1,0296; D_4^{20}: 1,0124 (F., B.).

S. 12, Z. 16 v. o. statt „200°“ lies „220°“.

6. ***β-[1-Methyl-cyclopropyl]-propionsäure*** $C_7H_{12}O_2 = \begin{matrix} H_2C \\ | \quad\diagdown \\ H_2C \quad C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Aus 1-Methyl-1-isohexenyl-cyclopropan (Ergw. Bd. V, S. 46) durch Oxydation mit $KMnO_4$-Lösung, neben anderen Produkten (KISHNER, Ж. **50**, 14; *C.* **1923 III**, 669). — Kp_{756}: 219—222°. D_4^{15}: 0,9919. n_D^{15}: 1,4444. — $AgC_7H_{11}O_2$.

5. Carbonsäuren $C_8H_{14}O_2$.

1. ***Cycloheptancarbonsäure, Suberancarbonsäure*** (Suberonsäure) $C_8H_{14}O_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ | \quad\quad\quad \diagdown \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \quad CH\cdot CO_2H \end{matrix}$ *(S. 12)*. *V.* Im Öl einer indischen Insektenart (Cydnus indicus) findet sich eine Säure $C_8H_{14}O_2$, die vielleicht Cycloheptancarbonsäure ist (WATSON, *Soc.* **103**, 550). — Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1096,3 kcal/Mol (SUBOW, Ж. **45**, 247; *C.* **1913 I**, 2026; vgl. SWIETOSLAWSKI, *Am. Soc.* **42**, 1099). Die bei 25° gesättigte Lösung in Wasser ist 0,068-normal; Löslichkeit in Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Essigsäure: KNOX, RICHARDS, *Soc.* **115**, 518.

2. ***Cyclohexylessigsäure*** $C_8H_{14}O_2 = H_2C\langle\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}\rangle CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 11)*. *B.* Aus [Cyclohexen-(1)-yl]-essigsäure oder Cyclohexylidenessigsäure bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidalem Palladium (WALLACH, RITTER, *A.* **381**, 94). Die Ester entstehen bei der Hydrierung von [Cyclohexen-(1)-yl]-essigsäureäthylester in Gegenwart von Nickel (DARZENS, ROST, *C. r.* **153**, 774) oder von Phenylessigsäureestern in Gegenwart von Nickel bei 180° (SABATIER, MURAT, *C. r.* **156**, 425). — F: 27° (D., R.), 32° (S., M.). Kp: 245° (korr.) (S., M.). $D_4^{25,3}$: 1,0013; $n_\alpha^{25,3}$: 1,4550; $n_\beta^{25,3}$: 1,4632; $n_\gamma^{25,3}$: 1,4680 (EYKMAN, *Chem. Weekbl.* **8**, 660; *C.* **1911 II**, 1030).

Methylester $C_9H_{16}O_2 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylessigsäuremethylester bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel bei 180° (SABATIER, MURAT, *C. r.* **156**, 425). — Kp: 200—202° (korr.). D_0^0: 0,9961; D_0^{14}: 0,9896. n_D^{14}: 1,459.

Äthylester $C_{10}H_{18}O_2 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 14)*. *B.* Aus Phenylessigsäureäthylester durch Hydrierung in Gegenwart von Nickel bei 180° (SABATIER, MURAT, *C. r.* **156**, 425). — D_0^0: 0,9626; D_0^{14}: 0,9537. n_D^{14}: 1,451.

Propylester $C_{11}H_{20}O_2 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylessigsäurepropylester durch Hydrierung in Gegenwart von Nickel bei 180° (SABATIER, MURAT, *C. r.* **156**, 426). — Kp: 228—229° (korr.). D_0^0: 0,9560; D_0^{15}: 0,9431. n_D^{15}: 1,450.

Isobutylester $C_{12}H_{22}O_2 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Phenylessigsäureisobutylester durch Hydrierung in Gegenwart von Nickel bei 180° (SABATIER, MURAT, *C. r.* **156**, 426). — Kp: 240—241° (korr.). D_0^0: 0,9445; D_0^{14}: 0,9307. n_D^{14}: 1,452.

Isoamylester $C_{13}H_{24}O_2 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Phenylessigsäure-isoamylester durch Hydrierung in Gegenwart von Nickel bei 180° (SABATIER, MURAT, *C. r.* **156**, 426). — Kp: 250—251° (korr.). D_0^0: 0,9388; D_0^{16}: 0,9267. n_D^{16}: 1,454.

Chlorid $C_8H_{13}OCl = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Aus Cyclohexylessigsäure und Thionylchlorid (DARZENS, ROST, *C. r.* **153**, 774). — Kp_{23}: 98—100°.

3. ***1-Methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)*** $C_8H_{14}O_2$ = $H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>C(CH_3)\cdot CO_2H$ *(S. 15)*. *B.* Aus dem Nitril durch Verseifen mit methylalkoholischer Kalilauge (TARBOURIECH, *C. r.* **150**, 1607). — F: 39°. Kp_{22}: 136°.

Chlorid $C_8H_{13}OCl = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot COCl$. Sehr unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{24}: 85° (TARBOURIECH, *C. r.* **150**, 1607).

Amid $C_8H_{15}ON = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 15)*. F: 66° (TARBOURIECH, *C. r.* **150**, 1607).

Nitril $C_8H_{13}N = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CN$. *B.* Durch Erhitzen des Oxims der [1-Methyl-cyclohexyl]-glyoxylsäure (TARBOURIECH, *C. r.* **150**, 1606). — Kp: 180°. — Liefert bei der Verseifung mit methylalkoholischer Kalilauge 1-Methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1).

4. ***2-Methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1), Hexahydro-o-toluylsäure*** $C_8H_{14}O_2 = H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\CH_2\text{——}CH_2\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$.

a) ***Flüssige Hexahydro-o-toluylsäure, „cis"-Hexahydro-o-toluylsäure*** $C_8H_{14}O_2 = H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\CH_2\text{——}CH_2\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$ *(S. 15)*. *B.* Bei der Hydrierung von Phthalsäureanhydrid oder Phthalid in Eisessig bei Gegenwart von Platinmohr, neben anderen Produkten (WILLSTÄTTER, JAQUET, *B.* **51**, 774). Aus dem Nitril (s. u.) durch längeres Kochen mit 40%iger alkoholischer Kalilauge (GRIGNARD, BELLET, *C. r.* **155**, 46; G., B., COURTOT, *A. ch.* [9] **12**, 370).

Nitril $C_8H_{13}N = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CN$. *B.* Bei allmählichem Zusatz von 2-Methyl-cyclohexylmagnesiumbromid zu einer äther. Dicyan-Lösung unter Kühlung (GRIGNARD, BELLET, *C. r.* **155**, 45; G., B., COURTOT, *A. ch.* [9] **12**, 369). — Riecht erstickend. Kp_{16}: 79—81°. D_4^{20}: 0,920. n_D^{20}: 1,455. — Wird durch Natrium und Alkohol zu 2-Methyl-hexahydrobenzylamin reduziert. Liefert bei längerem Kochen mit 40%iger alkoholischer Kalilauge flüssige Hexahydro-o-toluylsäure.

b) ***Substitutionsderivate der Hexahydro-o-toluylsäuren*** $C_8H_{14}O_2$ = $H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\CH_2\text{——}CH_2\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$.

3-Brom-2-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) $C_8H_{13}O_2Br$ = $H_2C<\begin{matrix}CHBr\cdot CH(CH_3)\\CH_2\text{——}CH_2\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$ *(S. 17)*.

S. 17, Z. 3 v. o. statt „1-Methyl-" lies „2-Methyl-".

4 (oder 5)-Brom-2-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) $C_8H_{13}O_2Br$ = $BrHC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\CH_2\text{——}CH_2\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$ oder $H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\CHBr\text{——}CH_2\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Methyl-cyclohexen-(4)-carbonsäure-(1) bei der Einw. von rauchender Bromwasserstoffsäure (PERKIN, *Soc.* **99**, 755). — Nadeln (aus Ameisensäure). F: 134°.

5 (oder 6)-Brom-2-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) $C_8H_{13}O_2Br$ = $H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\CHBr\text{——}CH_2\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$ oder $H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\CH_2\text{——}CHBr\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus „trans"-1-Methyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(2) bei der Einw. von rauchender Bromwasserstoffsäure (PERKIN, *Soc.* **99**, 750). — Tafeln (aus Ameisensäure). F: 123—125°.

2.3-Dibrom-2-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) $C_8H_{12}O_2Br_2$ = $H_2C<\begin{matrix}CHBr\cdot CBr(CH_3)\\CH_2\text{——}CH_2\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Methyl-cyclohexen-(2)-carbonsäure-(1) und Brom in Chloroform bei —10° (PERKIN, *Soc.* **99**, 738). — Krystalle (aus Ameisensäure). Erweicht bei 155°. F: 160—162°.

2.5-Dibrom-2-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) $C_8H_{12}O_2Br_2$ = $H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CBr(CH_3)\\CHBr\text{——}CH_2\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$. [Konfigurativ verschieden von der im *Hptw.*, *S. 17* beschriebenen 2.5-Dibrom-2-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)]. *B.* Bei der Einw. von rauchender Bromwasserstoffsäure auf das durch Reduktion von 5-Oxy-2-methyl-benzoesäure mit Natrium und Alkohol erhaltene Reaktionsgemisch, neben anderen Produkten (PERKIN, *Soc.* **99**, 760). — Prismen (aus Benzol). F: 175—177° (Zers.). Leicht löslich in Benzol und Ameisensäure in der Wärme, fast unlöslich in Petroläther. — Liefert bei der Einw. von Sodalösung 4-Brom-1-methyl-cyclohexen-(1).

4.5-Dibrom-2-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) $C_8H_{12}O_2Br_2$ = $BrHC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\ CHBr\text{——}CH_2\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$ *(vgl. S. 17)*. *B.* Aus 2-Methyl-cyclohexen-(4)-carbonsäure-(1) und Brom in Chloroform bei —10° (PERKIN, *Soc.* **99**, 755). — Körnige Masse (aus Ameisensäure). Erweicht bei 140°, F: ca. 150°.

5.6-Dibrom-2-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) $C_8H_{12}O_2Br_2$ = $H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\ CHBr\text{——}CHBr\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus „trans"-1-Methyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(2) und Brom in Chloroform in der Kälte (PERKIN, *Soc.* **99**, 750). — Krusten (aus Petroläther). F: ca. 125—126° (Zers.).

5. ***3-Methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1), Hexahydro-m-toluylsäure*** $C_8H_{14}O_2 = H_2C<\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CH_2\\ CH_2\text{——}CH_2\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$.

a) ***Inaktive Hexahydro-m-toluylsäure*** $C_8H_{14}O_2$ = $H_2C<\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CH_2\\ CH_2\text{——}CH_2\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$ *(S. 17)*. *B.* Aus dem Nitril bei längerem Kochen mit 40%iger alkoholischer Kalilauge (GRIGNARD, BELLET, COURTOT, *A. ch.* [9] **12**, 371). — Kp_{16}: 135—137°.

Nitril $C_8H_{13}N = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CN$. *B.* Bei langsamem Zusatz von 3-Methyl-cyclohexylmagnesiumbromid zu einer ätherischen Dicyanlösung unter Kühlen (GRIGNARD, BELLET, *C. r.* **155**, 46; G., B., COURTOT, *A. ch.* [9] **12**, 371). — Riecht erstickend. Kp_{16}: 86—87°. D_4^{20}: 0,887. n_D^{20}: 1,449. — Wird durch Natrium und Alkohol zu 3-Methyl-hexahydrobenzylamin reduziert. Gibt bei längerem Kochen mit 40%iger alkoholischer Kalilauge 3-Methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1).

b) ***Rechtsdrehende Hexahydro-m-toluylsäure*** $C_8H_{14}O_2$ = $H_2C<\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CH_2\\ CH_2\text{——}CH_2\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$ *(S. 18)*. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1095,6 kcal/Mol (SUBOW, *Ж.* **45**, 247; *C.* **1913 I**, 2026; vgl. SWIETOSLAWSKI, *Am. Soc.* **42**, 1099).

c) ***Aktive Hexahydro-m-toluylsäure*** $C_8H_{14}O_2$ = $H_2C<\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CH_2\\ CH_2\text{——}CH_2\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$. [Ausgangsmaterial rechtsdrehendes 1-Methyl-cyclohexanon-(3)]. *B.* Aus optisch-aktivem 1-Methyl-3-acetyl-cyclohexan durch Einw. von Hypobromit-Lösung (WALLACH, *A.* **389**, 194). — Kp: 240°. — $AgC_8H_{13}O_2$.

d) ***Substitutionsderivate der Hexahydro-m-toluylsäuren*** $C_8H_{14}O_2$ = $H_2C<\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CH_2\\ CH_2\text{——}CH_2\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$.

3-Brom-3-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) $C_8H_{13}O_2Br$ = $H_2C<\begin{matrix}CBr(CH_3)\cdot CH_2\\ CH_2\text{——}CH_2\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$ *(S. 18)*. Liefert beim Erhitzen mit Pyridin außer inaktiver 1-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(3) (PERKIN, TATTERSALL, *Soc.* **91**, 496) noch inaktive 3-Methyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(1) (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **103**, 2226).

6-Brom-3-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) $C_8H_{13}O_2Br$ = $H_2C<\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CH_2\\ CH_2\text{——}CHBr\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus inaktiver 1-Methyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(3) bei der Einw. von rauchender Bromwasserstoffsäure (LUFF, PERKIN, *Soc.* **97**, 2152). — Nadeln (aus Ameisensäure). F: 107—109°. Leicht löslich in Ameisensäure. — Liefert beim Kochen mit Sodalösung inaktive 1-Methyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(3).

1.6-Dibrom-3-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) $C_8H_{12}O_2Br_2$ = $H_2C<\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CH_2\\ CH_2\text{——}CHBr\end{matrix}>CBr\cdot CO_2H$.

a) **Rechtsdrehende Form.** *B.* Aus rechtsdrehender 1-Methyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(3) und Brom in Chloroform (LUFF, PERKIN, *Soc.* **99**, 523). — Blättchen (aus Ameisensäure). F: 165°. $[\alpha]_D$: +28,5° (in Essigester; c = 3,1). — Der Äthylester der Säure liefert beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge rechtsdrehende 1-Methyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(3).

b) **Inaktive Form.** *B.* Aus dl-1-Methyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(3) und Brom in Chloroform (LUFF, PERKIN, *Soc.* **97**, 2152). — Blättchen (aus Ameisensäure). F: 165° (bei schnellem Erhitzen). — Liefert beim Kochen mit Sodalösung eine bei 148—150° schmelzende bromhaltige Verbindung.

6. ***4-Methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1), Hexahydro-p-toluylsäure*** $C_8H_{14}O_2 = CH_3 \cdot HC<\begin{matrix}CH_2 \cdot CH_2\\ CH_2 \cdot CH_2\end{matrix}>CH \cdot CO_2H$.

a) ***Feste Hexahydro-p-toluylsäure*** $C_8H_{14}O_2 = CH_3 \cdot HC<\begin{matrix}CH_2 \cdot CH_2\\ CH_2 \cdot CH_2\end{matrix}>CH \cdot CO_2H$ *(S. 19)*. *B.* Aus 1-Methyl-4-acetyl-cyclohexan durch Oxydation mit Natriumhypobromit-Lösung (WALLACH, RITTER, *A.* **381**, 92). Aus rechtsdrehender 4-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1) bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium, neben der flüssigen Form (CHOU, PERKIN, *Soc.* **99**, 535). Aus dem Nitril bei längerem Erhitzen mit 40%iger alkoholischer Kalilauge (GRIGNARD, BELLET, COURTOT, *A. ch.* [9] **12**, 372). — F: 110—111° (G., B., C.), 112° (CH., P.), 112—113° (W., R.). Flüchtig mit Wasserdampf (CH., P.).

Nitril $C_8H_{13}N = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot CN$. *B.* Bei langsamem Zusatz von 4-Methyl-cyclohexylmagnesiumbromid zu einer äther. Dicyanlösung unter Kühlung (GRIGNARD, BELLET, *C. r.* **155**, 46; G., B., COURTOT, *A. ch.* [9] **12**, 372). — Sehr unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{18}: 85—87°. D_4^{25}: 0,898. n_D^{25}: 1,448. — Wird durch Natrium und Alkohol zu 4-Methyl-hexahydrobenzylamin reduziert. Bei längerem Kochen mit 40%iger alkoholischer Kalilauge erhält man feste Hexahydro-p-toluylsäure.

b) ***Flüssige Hexahydro-p-toluylsäure*** $C_8H_{14}O_2 = CH_3 \cdot HC<\begin{matrix}CH_2 \cdot CH_2\\ CH_2 \cdot CH_2\end{matrix}>CH \cdot CO_2H$ *(S. 19)*. *B.* Bei der Reduktion von p-Toluylsäure mit Wasserstoff in Eisessig bei Gegenwart von Platinmohr (WILLSTÄTTER, JAQUET, *B.* **51**, 777). Bei der Reduktion von rechtsdrehender 4-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1) mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium, neben der festen Form (CHOU, PERKIN, *Soc.* **99**, 536). — Kp_{20}: 140°.

c) ***Substitutionsderivate der Hexahydro-p-toluylsäuren*** $C_8H_{14}O_2 = CH_3 \cdot HC<\begin{matrix}CH_2 \cdot CH_2\\ CH_2 \cdot CH_2\end{matrix}>CH \cdot CO_2H$.

2-Brom-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) $C_8H_{13}O_2Br = CH_3 \cdot HC<\begin{matrix}CH_2 \cdot CHBr\\ CH_2 — CH_2\end{matrix}>CH \cdot CO_2H$.

a) Rechtsdrehende Form. *B.* Aus rechtsdrehender 4-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1) und rauchender Bromwasserstoffsäure (CHOU, PERKIN, *Soc.* **99**, 534). — Asbestartige Fäden (aus Ameisensäure). F: 133—134°. $[\alpha]_D$: +71,7° (in Essigester; c = 6). — Liefert beim Kochen mit Sodalösung hauptsächlich rechtsdrehende 4-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1).

b) Inaktive Form *(S. 20)*. Sintert bei 135°; F: 140—142° (CHOU, PERKIN, *Soc.* **99**, 534 Anm.).

1.2-Dibrom-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) $C_8H_{12}O_2Br_2 = CH_3 \cdot HC<\begin{matrix}CH_2 \cdot CHBr\\ CH_2 — CH_2\end{matrix}>CBr \cdot CO_2H$. Rechtsdrehende Form. *B.* Aus rechtsdrehender 4-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1) und Brom in Chloroform (CHOU, PERKIN, *Soc.* **99**, 535). — Nadeln (aus Ameisensäure). F: ca. 158°. $[\alpha]_D$: +102,2° (in Essigester; c = 4,7).

7. ***1-Äthyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)*** $C_8H_{14}O_2 = \begin{matrix}H_2C \cdot CH_2\\ H_2C \cdot CH_2\end{matrix}>C(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 1-Äthyl-1-propionyl-cyclopentan bei der Oxydation mit 40%iger Salpetersäure (MEERWEIN, *A.* **396**, 230). — Nadeln. F: —8°. Kp_{18}: 132°.

8. ***Carbonsäure*** $C_8H_{14}O_2 = C_7H_{13} \cdot CO_2H$ ***aus Caryophyllen.*** *B.* In geringer Menge durch Erhitzen der Caryophyllenozonide (aus Rohcaryophyllen) mit Eisessig auf 95—110°, neben anderen Produkten (SEMMLER, MAYER, *B.* **44**, 3670). — Kp_9: 120—128°. D^{20}: 0,9827. n_D: 1,4457. α_D: +17°.

Methylester $C_9H_{16}O_2 = C_7H_{13} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Kp_9: 64—68°; D^{20}: 0,922; n_D: 1,4316; α_D^{20}: +20° (SEMMLER, MAYER, *B.* **44**, 3670).

Amid $C_8H_{15}ON = C_7H_{13} \cdot CO \cdot NH_2$. F: 96°; mäßig löslich in verd. Methanol (SEMMLER, MAYER, *B.* **44**, 3670).

9. ***Carbonsäure*** $C_8H_{14}O_2 = C_7H_{13} \cdot CO_2H$ ***aus dem Keton*** $C_{10}H_{18}O$ ***aus Caryophyllen.*** *B.* Aus dem Keton $C_{10}H_{18}O$ aus Caryophyllen (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 40) bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,16) (SEMMLER, MAYER, *B.* **44**, 3673). — Öl. Kp_{13}: 119—122°. D^{20}: 0,972. n_D^{20}: 1,4457. α_D^{20}: +7,5°.

Methylester $C_9H_{16}O_2 = C_7H_{13} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Kp_{15}: 69—73°; D^{20}: 0,9359; n_D^{20}: 1,4307; α_D^{20}: +2° (SEMMLER, MAYER, *B.* **44**, 3673).

Amid $C_8H_{15}ON = C_7H_{13}\cdot CO\cdot NH_2$. Mikroskopische Prismen (aus verd. Alkohol). F: 115—116°; leicht löslich in Alkohol und heißem Essigester, sehr wenig in Petroläther (SEMMLER, MAYER, *B.* **44**, 3673).

10. ***Oktonaphthensäure*** $C_8H_{14}O_2 = C_7H_{13}\cdot CO_2H$ ***aus galizischem Erdöl (vgl. S. 21, No. 10).*** *V.* Im Erdöl von Boryslaw-Tustanowice, neben höheren Homologen (v. KOZICKI, v. PILAT, *C.* **1916 I**, 1145). — Kp: 236—238°.

Methylester $C_9H_{16}O_2 = C_7H_{13}\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(vgl. S. 22).* Kp: 185—193°; D^{20}: 0,9105 (v. KOZICKI, v. PILAT, *C.* **1916 I**, 1145).

Chlorid $C_8H_{13}OCl = C_7H_{13}\cdot COCl$ *(vgl. S. 22).* Kp: 192—196° (v. KOZICKI, v. PILAT, *C.* **1916 I**, 1145).

6. Carbonsäuren $C_9H_{16}O_2$.

1. ***β-Cyclohexyl-propionsäure, Oktahydrozimtsäure*** $C_9H_{16}O_2 = H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 22).* *B.* Durch Reduktion von Zimtsäure in Gegenwart von Platinmohr (BÖESEKEN, *R.* **35**, 285). Das von IPATJEW (*B.* **42**, 2097) beschriebene Präparat war durch Hydrozimtsäure verunreinigt; reine β-Cyclohexyl-propionsäure erhält man erst bei wiederholtem Hydrieren von zimtsaurem Natrium (IPATJEW, RASUWAJEW, *Ж.* **58**, 1343; *B.* **59**, 2030). Die Ester entstehen durch Hydrierung von Hydrozimtsäureestern in Gegenwart von Nickel bei 170—185° (SABATIER, MURAT, *C. r.* **156**, 752). — Riecht unangenehm. F: 6°; Kp: 268° (korr.); D_4^{16}: 1,0069; n_D^{16}: 1,470 (S., M.).

Methylester $C_{10}H_{18}O_2 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Hydrierung von Hydrozimtsäuremethylester in Gegenwart von Nickel bei 170—185° (SABATIER, MURAT, *C. r.* **156**, 752). — Kp: 222—224° (korr.). D_0^0: 0,9705; D_0^{15}: 0,9603. n_D^{15}: 1,453.

Äthylester $C_{11}H_{20}O_2 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Hydrierung von Hydrozimtsäureäthylester in Gegenwart von Nickel bei 170—185° (SABATIER, MURAT, *C. r.* **156**, 752). — Kp: 231° (korr.). D_0^0: 0,9512; D_0^{17}: 0,9383. n_D^{17}: 1,452.

Propylester $C_{12}H_{22}O_2 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Hydrierung von Hydrozimtsäurepropylester in Gegenwart von Nickel bei 170—185° (SABATIER, MURAT, *C. r.* **156**, 752). — Kp: 251—252° (korr.). D_0^0: 0,9467; D_0^{15}: 0,9322. n_D^{15}: 1,455.

Isobutylester $C_{13}H_{24}O_2 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Hydrierung von Hydrozimtsäureisobutylester in Gegenwart von Nickel bei 170—185° (SABATIER, MURAT, *C. r.* **156**, 752). — Kp: 260° (korr.). D_0^0: 0,9368; D_0^{15}: 0,9281. n_D^{15}: 1,456.

Amid $C_9H_{17}ON = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 22).* *B.* Aus β-Cyclohexyl-propionsäuremethylester und Ammoniak (SABATIER, MURAT, *C. r.* **156**, 753). — Krystalle. F: 123°.

2. ***1-Äthyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)*** $C_9H_{16}O_2 = H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>C(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1-Äthyl-1-propionyl-cyclohexan bei der Oxydation mit Salpetersäure (MEERWEIN, *A.* **419**, 168). — Krystalle. F: 39—40°. Kp_{15}: 140°.

3. ***1-Methyl-cyclohexan-essigsäure-(2), 2-Methyl-cyclohexylessigsäure*** $C_9H_{16}O_2 = H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\CH_2\text{——}CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus [2-Methyl-cyclohexyl]-aceton bei der Oxydation mit Alkalihypobromit-Lösung (WALLACH, *A.* **394**, 384). — Flüssig. — $AgC_9H_{15}O_2$.

Amid $C_9H_{17}ON = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. F: 160—161° (WALLACH, *A.* **394**, 384).

4. ***1-Methyl-cyclohexan-essigsäure-(3), 3-Methyl-cyclohexylessigsäure*** $C_9H_{16}O_2 = H_2C<\begin{matrix}CH_2\text{——}CH_2\\CH(CH_3)\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Infolge der Anwesenheit zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome sind 2 diastereoisomere Reihen von 3-Methyl-cyclohexylessigsäuren möglich.

a) ***Opt.-aktive 3-Methyl-cyclohexylessigsäure*** $C_9H_{16}O_2 = H_2C<\begin{matrix}CH_2\text{——}CH_2\\CH(CH_3)\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. [Ausgangsmaterial rechtsdrehendes 1-Methyl-cyclohexanon-(3); kann daher mit der 3-Methyl-cyclohexylessigsäure des *Hptw.*, *S. 22* identisch sein]. *B.* Bei der Oxydation von linksdrehendem 1-Methyl-3-acetonyl-cyclohexan mit Alkalihypobromit-Lösung (WALLACH, *A.* **394**, 382). — Kp_{30}: ca. 152°.

b) ***3-Methyl-cyclohexylessigsäure von unbekanntem optischem Verhalten***

$C_9H_{16}O_2 = H_2C<\begin{matrix}CH_2 & CH_2\\ CH(CH_3)\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Chlorid $C_9H_{15}OCl = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CH_2\cdot COCl$. [Ausgangsmaterial vermutlich inaktives 1-Methyl-cyclohexanon-(3)]. *B.* Aus dem durch Hydrierung von 1-Methyl-cyclohexen-2 oder 3)-essigsäure-(3)-äthylester erhaltenen 3-Methyl-cyclohexylessigsäureäthylester durch Verseifen und Umsetzen der freien Säure mit Thionylchlorid (DARZENS, ROST, *C. r.* **153**, 774). — Kp_{11}: 95—96°.

5. ***1-Methyl-cyclohexan-essigsäure-(4), 4-Methyl-cyclohexylessigsäure***

$C_9H_{16}O_2 = CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 23)*. *B.* Durch Hydrierung von 1-Methyl-cyclohexen-(3)-essigsäure-(4) (WALLACH, *A.* **381**, 94) oder von 4-Methyl-cyclohexylidenessigsäure in Gegenwart von kolloidalem Palladium (W.; PERKIN, POPE, *Soc.* **99**, 1512).

Chlorid $C_9H_{15}OCl = CH_3\cdot C_6H_{10}\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Aus 4-Methyl-cyclohexylessigsäure und Thionylchlorid (DARZENS, ROST, *C. r.* **153**, 774). — Kp_7: 75°.

4-Brom-1-methyl-cyclohexan-essigsäure-(4), [1-Brom-4-methyl-cyclohexyl]-essigsäure $C_9H_{15}O_2Br = CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>CBr\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 23)*. *B.* Aus 4-Methyl-cyclohexylidenessigsäure und rauchender Bromwasserstoffsäure (PERKIN, POPE, *Soc.* **99**, 1513). — Platten (aus Ameisensäure). F: 87°. Sehr leicht löslich in Methanol, Äther, Ameisensäure und Benzol. — Beim Erwärmen mit Sodalösung auf 40° erhält man 4-Methyl-1-methylen-cyclohexan.

4-Chlor-1-methyl-cyclohexan-chlorbromessigsäure-(4), [1-Chlor-4-methyl-cyclohexyl]-chlorbromessigsäure $C_9H_{13}O_2Cl_2Br = CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>CCl\cdot CClBr\cdot CO_2H$.

Linksdrehende Form (vielleicht sterisch nicht einheitlich). *B.* Aus linksdrehender [4-Methyl-cyclohexyliden]-bromessigsäure und Chlor in Eisessig bei —5° im Dunkeln (PERKIN, POPE, *Soc.* **99**, 1527). — Krystallisiert zum Teil beim Aufbewahren im Eisschrank. $[\alpha]_D^{17}$: —1,05° (in Alkohol; c = 3,8).

4-Brom-1-methyl-cyclohexan-bromessigsäure-(4), [1-Brom-4-methyl-cyclohexyl]-bromessigsäure $C_9H_{14}O_2Br_2 = CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>CBr\cdot CHBr\cdot CO_2H$.

a) Inaktive hochschmelzende Form, β-dl-Form. *B.* Aus inaktiver 4-Methyl-cyclohexylidenessigsäure und Brom in Chloroform bei —10°, neben der niedrigschmelzenden Form; die Trennung der beiden Formen gelingt durch fraktionierte Krystallisation aus Petroläther (PERKIN, POPE, *Soc.* **99**, 1517). — Nadeln (aus Petroläther), Prismen (aus Benzol). F: 145—146°. Leicht löslich in Essigester, Methanol und warmem Benzol, schwer in Petroläther. — Beim Erwärmen mit Sodalösung erhält man inaktives 4-Methyl-1-brommethylen-cyclohexan.

b) Rechtsdrehende hochschmelzende Form, β-d-Form. *B.* Aus rechtsdrehender 4-Methyl-cyclohexylidenessigsäure und Brom in Chloroform bei —10°, neben der linksdrehenden niedrigschmelzenden Form; die beiden Formen werden durch fraktionierte Krystallisation aus Petroläther getrennt (PERKIN, POPE, *Soc.* **99**, 1519). — Tetragonale Prismen (aus Essigester). F: 154°. D_4^{17}: 1,827. Schwer löslich in Petroläther. $[\alpha]_D^{17}$: +24,3° (in Benzol; c = 1,5), +2,4° (in Essigester; c = 1,75). Rotationsdispersion in Benzol und Essigester: P., P. — Liefert beim Erwärmen mit Sodalösung linksdrehendes 4-Methyl-1-brommethylen-cyclohexan.

c) Linksdrehende hochschmelzende Form, β-l-Form. *B.* analog der rechtsdrehenden Form (s. o.). Tetragonale Prismen (aus Essigester). F: 154° (PERKIN, POPE, *Soc.* **99**, 1520). D_4^{17}: 1,827. Schwer löslich in Petroläther. $[\alpha]_D^{17}$: —24,5° (in Benzol; c = 1,5), —2,3° (in Essigester; c = 3,6). Rotationsdispersion in Benzol und Essigester: P., P. — Liefert beim Erwärmen mit Sodalösung rechtsdrehendes 4-Methyl-1-brommethylen-cyclohexan. Beim Kochen mit Kalilauge erhält man linksdrehende 4-Methyl-cyclohexylidenbromessigsäure [1]).

d) Inaktive niedrigschmelzende Form, α-dl-Form. *B.* s. bei der inaktiven hochschmelzenden Form. — Nadeln (aus Petroläther). F: ca. 106° (PERKIN, POPE, *Soc.* **99**, 1517). Leicht löslich in Alkohol, Essigester, Chloroform und Benzol, ziemlich schwer in Petroläther. — Beim Erwärmen mit Sodalösung erhält man inaktives 4-Methyl-1-brommethylen-cyclohexan.

[1]) Die Bezeichnungen l-α- und d-β- im Original (S. 1524 Zeile 11 v. o., S. 1525 Zeile 7 v. o.) scheinen durch Druckfehler entstellt zu sein.

e) Rechtsdrehende niedrigschmelzende Form, α-l-Form. *B.* s. bei der linksdrehenden hochschmelzenden Form. — Nadeln (aus Petroläther). F: 102° (PERKIN, POPE, *Soc.* **99**, 1521). Viel leichter löslich in Petroläther als die linksdrehende hochschmelzende Form. $[\alpha]_D^{15}$: +8,6° (in Benzol; c = 1,5), +7,6° (in Benzol; c = 3), +3,9° (in Essigester; c = 3,3). Rotationsdispersion in Benzol und Essigester: P., P. — Gibt beim Erwärmen mit Sodalösung rechtsdrehendes 4-Methyl-1-brommethylen-cyclohexan.

f) Linksdrehende niedrigschmelzende Form, α-d-Form. *B.* s. bei der rechtsdrehenden hochschmelzenden Form. — Nadeln (aus Petroläther). F: 102° (PERKIN, POPE, *Soc.* **99**, 1521).

6. *α-Cyclopentyl-isobuttersäure* $C_9H_{16}O_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Man reduziert α-[Cyclopenten-(1)-yl]-isobuttersäureäthylester in verd. Alkohol mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium und verseift den erhaltenen Äthylester (HINTIKKA, *C.* **1919** I, 840). — Dünnflüssiges Öl. Flüchtig mit Wasserdampf.

Amid $C_9H_{17}ON = C_5H_9\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man setzt das aus α-Cyclopentyl-isobuttersäure und PCl_5 erhaltene Chlorid mit konz. Ammoniak um (HINTIKKA, *C.* **1919** I, 840). — Blätter (aus verd. Alkohol). F: 141—142°.

7. *1-Propyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)* $C_9H_{16}O_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1-Propyl-1-butyryl-cyclopentan bei der Oxydation mit Salpetersäure (MEERWEIN, *A.* **419**, 165). — Nadeln. F: 7°. Kp_{18}: 142°.

8. *3-Isopropyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)*, „Dihydrocamphoceensäure b" $C_9H_{16}O_2 = \begin{matrix} (CH_3)_2CH\cdot HC\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CO_2H$ *(S. 26)*. *B.* Aus dl-Camphenilon beim Erhitzen mit gepulvertem Kali (HINTIKKA, *C.* **1913** I, 625). Durch Oxydation von Dihydropinolon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 39) mit Natriumhypobromit-Lösung (WALLACH, *A.* **384**, 202). — Kp_{16}: 153—156° (W.); Kp_{15}: 140—141° (H.). D_4^{20}: 0,9820; n_D: 1,4565 (H.). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Essigsäure und andere Säuren (H.). — $AgC_9H_{15}O_2$ (W.).

Eine Säure, die mit Dihydrocamphoceensäure b vermutlich identisch ist, entsteht bei der Hydrierung von 3-Isopropyliden-cyclopentan-carbonsäure-(1)(?) in Alkohol bei Gegenwart von kolloidalem Platin (HINTIKKA, *C.* **1919** I, 840). — Kp_{10}: 138—139°. — Das Amid schmilzt bei 169°.

Methylester $C_{10}H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_5H_8\cdot CO_2\cdot CH_3$. Kp_{762}: 203—204°; D_4^{20}: 0,9392; n_D: 1,4444 (HINTIKKA, *C.* **1913** I, 625).

Chlorid $C_9H_{15}OCl = (CH_3)_2CH\cdot C_5H_8\cdot COCl$ *(S. 26)*. Kp_{10}: 112—114° (HINTIKKA, *C.* **1913** I, 625). — Gibt mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid 1-Isopropyl-3-benzoyl-cyclopentan (BOUVEAULT, LEVALLOIS, *C. r.* **148**, 1400; *Bl.* [4] **7**, 969). Liefert bei aufeinanderfolgender Einw. von Brom und Sodalösung 3-Isopropyl-cyclopentanol-(1)-carbonsäure-(1) (HIL, *C.* **1914** I, 789).

Amid $C_9H_{17}ON = (CH_3)_2CH\cdot C_5H_8\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 26)*. *B.* Beim Erhitzen des Ammoniumsalzes der 3-Isopropyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) auf ca. 200° (WALLACH, *A.* **384**, 203).

9. *1.2.2-Trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)*, *Camphonansäure* $C_9H_{16}O_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)_2 \\ H_2C\text{——}CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)\cdot CO_2H$.

3-Brom-1.2.2-trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) $C_9H_{15}OBr = (CH_3)_2C_5H_5Br\cdot CO_2H$. *B.* Beim Schütteln von Camphonololacton (Syst. No. 2460) mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure (BREDT, *J. pr.* [2] **84**, 797; B., AMANN, *J. pr.* [2] **87**, 13). — Krystalle (aus Ligroin). F: 146—147°. — Liefert bei Einw. von Sodalösung in der Kälte Camphonololacton, in der Siedehitze außerdem noch rechtsdrehende Laurolensäure (S. 32) und andere Produkte.

10. *1.2.3-Trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)*, *Laurolansäure*, *Dihydrolauronolsäure* $C_9H_{16}O_2 = \begin{matrix} CH_3\cdot HC\cdot CH(CH_3) \\ H_2C\text{——}CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)\cdot CO_2H$. Zur Bezeichnung Laurolansäure vgl. BREDT, *J. pr.* [2] **87**, 3. — Rechtsdrehende Form. *B.* Man behandelt rechtsdrehende Laurolensäure in Ligroin mit Jodwasserstoff und reduziert das Reaktions-

produkt mit Zinkstaub und absol. Alkohol (NOYES, BURKE, *Am. Soc.* **34**, 180). — Kp_{749}: 215°; Kp_{100}: 178°; $D_4^{25.5}$: 0,9008; n_α: 1,4546; n_D: 1,4579; n_β: 1,4659; $[\alpha]_D^{25.5}$: +1,74° (N., B.). — Das Amid schmilzt bei 50—51° (N., B.).

11. ***1.1.5-Trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2), Dihydro-α-campholytsäure*** $C_9H_{16}O_2 = \begin{matrix} H_2C\text{——}CH_2 \\ | \quad\quad \diagdown \\ CH_3\cdot HC\cdot C(CH_3)_2 \end{matrix} \diagup CH\cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende 1.1.5-Trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2), rechtsdrehende Dihydro-α-campholytsäure*** $C_9H_{16}O_2 = \begin{matrix} H_2C\text{——}CH_2 \\ | \quad\quad \diagdown \\ CH_3\cdot HC\cdot C(CH_3)_2 \end{matrix} \diagup CH\cdot CO_2H$.

B. Aus rechtsdrehender 5-Jod-1.1.5-trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2) durch Reduktion mit Zinkstaub und wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure (NOYES, POTTER, *Am. Soc.* **34**, 1079). — Öl. D^{20}: 0,9915. $[\alpha]_D^{20}$: +34,6° (unverdünnt); $[\alpha]_D^{20}$: +36,5° (in Petroläther; c = 7).

Amid $C_9H_{17}ON = (CH_3)_3C_5H_6\cdot CO\cdot NH_2$. Tafeln (aus Petroläther). F: 86,5°; $[\alpha]_D^{20}$: +21,2° (in Petroläther; c = 1,1) (NOYES, POTTER, *Am. Soc.* **34**, 1079, 1080).

b) ***1.1.5-Trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2) (?) von unbekanntem optischem Verhalten, Dihydro-α-campholytsäure (?) von unbekanntem optischem Verhalten*** $C_9H_{16}O_2 = \begin{matrix} H_2C\text{——}CH_2 \\ | \quad\quad \diagdown \\ CH_3\cdot HC\cdot C(CH_3)_2 \end{matrix} \diagup CH\cdot CO_2H$ (?) *(vgl. S. 28)*. *B.* Aus dem Nitril (s. u.) durch Verseifen mit Salzsäure bei 180° (BORSCHE, SANDER, *B.* **48**, 120; B., Priv.-Mitt.). — Kp_{15}: 136—138°.

Nitril $C_9H_{15}N = (CH_3)_2C_5H_6\cdot CN$(?). *B.* Aus α-Campholytsäurenitril(?) von unbekanntem optischem Verhalten (aus Isonitroso-campher) bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidalem Palladium (BORSCHE, SANDER, *B.* **48**, 120; B., Priv.-Mitt.). — Sehr leicht flüchtige Krystalle. F: 28—30°. Flüchtig mit Wasserdampf.

c) ***Substitutionsderivate von 1.1.5-Trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2)*** $C_9H_{16}O_2 = \begin{matrix} H_2C\text{——}CH_2 \\ | \quad\quad \diagdown \\ CH_3\cdot HC\cdot C(CH_3)_2 \end{matrix} \diagup CH\cdot CO_2H$.

5[1]-Brom-1.1.5-trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2), „Bromapocampholsäure" $C_9H_{15}O_2Br = \begin{matrix} H_2C\text{——}CH_2 \\ | \quad\quad \diagdown \\ CH_2Br\cdot HC\cdot C(CH_3)_2 \end{matrix} \diagup CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus Apocampholid (Syst. No. 2460) bei der Einw. von Eisessig-Bromwasserstoff (KOMPPA, *B.* **44**, 1540; **47**, 935). — Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 138—139°. — Gibt bei der Einw. von Sodalösung das Ausgangsmaterial zurück.

Rechtsdrehende 5-Jod-1.1.5-trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2), Hydrojodid der linksdrehenden α-Campholytsäure $C_9H_{15}O_2I = \begin{matrix} H_2C\text{——}CH_2 \\ | \quad\quad \diagdown \\ CH_2\cdot IC\cdot C(CH_3)_2 \end{matrix} \diagup CH\cdot CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von Jodwasserstoff in eine Lösung von linksdrehender α-Campholytsäure in Petroläther oder in eine Lösung der rechtsdrehenden Formen der beiden Oxydihydro-α-campholytsäuren in Schwefelkohlenstoff (NOYES, POTTER, *Am. Soc.* **34**, 1078). — Unbeständig. $[\alpha]_D^{20}$: ca. +93° bis +99° (in Schwefelkohlenstoff; c = 3—4). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure rechtsdrehende Dihydro-α-campholytsäure. Bei der Einw. von Natriumbicarbonat-Lösung erhält man linksdrehende α-Campholytsäure, rechtsdrehende höherschmelzende Oxydihydro-α-campholytsäure und das Lacton der rechtsdrehenden niedrigerschmelzenden Oxydihydro-α-campholytsäure.

12. ***Carbonsäure*** $C_9H_{16}O_2 = C_8H_{15}\cdot CO_2H$ ***aus dem Keton*** $C_{10}H_{16}O$ ***aus Caryophyllen.*** Linksdrehende Form. *B.* Aus dem Keton $C_{10}H_{16}O$ aus Caryophyllen (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 40) durch Oxydation mit Natriumhypobromit-Lösung (SEMMLER, MAYER, *B.* **44**, 3672). — $Kp_{13,5}$: 131—133°. D^{22}: 0,9773. n_D^{20}: 1,4500. α_D^{20}: —7°. — Das Silbersalz bräunt sich bei ca. 160° und schmilzt bei 219°.

Methylester $C_{10}H_{18}O_2 = C_8H_{15}\cdot CO_2\cdot CH_3$. Kp_{15}: 86—89°; D^{22}: 0,9208; n_D^{20}: 1,4360; α_D^{20}: —5,5° (SEMMLER, MAYER, *B.* **44**, 3673).

Amid $C_9H_{17}ON = C_8H_{15}\cdot CO\cdot NH_2$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus verd. Methanol). F: 114°; leicht löslich in Methanol, Alkohol, Essigester und Äther (SEMMLER, MAYER, *B.* **44**, 3673).

13. ***Nononaphthensäure*** $C_9H_{16}O_2 = C_8H_{15}\cdot CO_2H$ ***aus galizischem Erdöl (vgl. S. 30, No. 15).*** *V.* Im Erdöl von Boryslaw-Tustanowice (v. KOZICKI, v. PILAT, *C.* **1916 I**, 1145). — Kp: 250—253°.

Methylester $C_{10}H_{18}O_2 = C_8H_{15}\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(vgl. S. 30).* Kp: 210—214°; D^{20}: 0,9320 (v. KOZICKI, v. PILAT, *C.* **1916 I**, 1145).

Chlorid $C_9H_{15}OCl = C_8H_{15}\cdot COCl$. Kp: 206—212° (v. KOZICKI, v. PILAT, *C.* **1916 I**, 1145).

7. Carbonsäuren $C_{10}H_{18}O_2$.

1. ***1.5-Dimethyl-cycloheptan-carbonsäure-(3)*** $C_{10}H_{18}O_2 = H_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\rangle CH\cdot CO_2H$ (with $H_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2$ closing the ring). *B.* Beim Einleiten von Wasserstoff in die siedende ätherische Lösung von 1.5-Dimethyl-cycloheptatrien-(1.3.5)-carbonsäure-(3) in Gegenwart von Platinmohr (BUCHNER, SCHULZE, *A.* **377**, 280). — Öl. — Beim Erhitzen mit PCl_5, Behandeln des Reaktionsgemisches mit Brom im geschlossenen Rohr bei 60° und Erwärmen des Reaktionsproduktes mit Ameisensäure entsteht 3-Brom-1.5-dimethyl-cycloheptan-carbonsäure-(3).

Amid $C_{10}H_{19}ON = (CH_3)_2C_7H_{11}\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus 30%igem Alkohol). F: 185° bis 186° (BUCHNER, SCHULZE, *A.* **377**, 280).

3-Brom-1.5-dimethyl-cycloheptan-carbonsäure-(3) $C_{10}H_{17}O_2Br = H_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\rangle CBr\cdot CO_2H$ (with $H_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2$ closing the ring). *B.* Man erwärmt 1.5-Dimethyl-cycloheptan-carbonsäure-(3) mit PCl_5, behandelt das Reaktionsgemisch mit Brom im geschlossenen Rohr bei 60° und zerlegt das Säurechlorid mit warmer Ameisensäure (BUCHNER, SCHULZE, *A.* **377**, 280). — Nadeln (aus konz. Ameisensäure). Sintert bei 120°; F: 152—153°.

x.x-Dibrom-1.5-dimethyl-cycloheptan-carbonsäure-(3) $C_{10}H_{16}O_2Br_2 = (CH_3)_2C_7H_9Br_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Aufbewahren von 1.5-Dimethyl-cycloheptadien-(1.5)-carbonsäure-(3) mit Eisessig-Bromwasserstoff (BUCHNER, SCHULZE, *A.* **377**, 279). — Nadeln (aus Ligroin). F: 120° (Zers.).

2. ***4-Isopropyl-cyclohexan-carbonsäure-(1), Hexahydrocuminsäure*** $C_{10}H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot HC\langle\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\rangle CH\cdot CO_2H$.

4[1].4[2]-Dibrom-4-isopropyl-cyclohexan-carbonsäure-(1), Dihydroperillasäure-dibromid $C_{10}H_{16}O_2Br_2 = \begin{matrix}CH_2\\CH_2Br\end{matrix}\rangle CBr\cdot HC\langle\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\rangle CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus Dihydroperillasäure und Brom in Chloroform (SEMMLER, ZAAR, *B.* **44**, 56). — Krystalle (aus Petroläther). F: 116—117°.

3. ***1.3-Dimethyl-cyclohexan-essigsäure-(5), 3.5-Dimethyl-cyclohexyl-essigsäure*** $C_{10}H_{18}O_2 = H_2C\langle\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CH_2\\CH(CH_3)\cdot CH_2\end{matrix}\rangle CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Hydrieren von [3.5-Dimethyl-cyclohexen-(2)-yliden]-essigsäure in Gegenwart von kolloidalem Palladium (WALLACH, *A.* **414**, 231). — Kp: 256—258°; Kp_{16}: 137—139°. D^{20}: 0,962. n_D: 1,461.

Äthylester $C_{12}H_{22}O_2 = (CH_3)_2C_6H_9\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{760}: 230—231°; Kp_{14}: 116° bis 118° (WALLACH, *A.* **414**, 231). D^{18}: 0,9215. n_D: 1,4476.

Amid $C_{10}H_{19}ON = (CH_3)_2C_6H_9\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. Schmilzt je nach der Art des Erhitzens bei 141—143° oder bei 146—148° (WALLACH, *A.* **414**, 232). — Liefert bei der Einw. von Brom und Alkali 1^1-Amino-1.3.5-trimethyl-cyclohexan.

Nitril $C_{10}H_{17}N = (CH_3)_2C_6H_9\cdot CH_2\cdot CN$. Kp: 225° (WALLACH, *A.* **414**, 232).

4. ***1.1.3-Trimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(2)*** $C_{10}H_{18}O_2 = H_2C\langle\begin{matrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\CH_2\cdot C(CH_3)_2\end{matrix}\rangle CH\cdot CO_2H$. *B.* Beim Hydrieren von α-Cyclogeraniumsäure (S. 35) in Gegenwart von Palladium (WALLACH, *A.* **418**, 57). — F: 82—83°.

5. ***1-Methyl-cyclopentan-[a-isobuttersäure]-(3), α-[3-Methyl-cyclopentyl]-isobuttersäure, Dihydro-α-fencholensäure*** $C_{10}H_{18}O_2 = H_2C\cdot CH_2\rangle CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$ (with $CH_2\cdot HC\cdot CH_2$ closing the ring). Rechtsdrehende Form *(S. 31).* *B.* Beim Erhitzen des Amids (S. 16) mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 150° (WALLACH, *A.* **381**, 80). Man hydriert das Natriumsalz der rechtsdrehenden α-Fencholensäure in Gegenwart

von kolloidalem Palladium (W., *A.* **379**, 214). — Kp: 259—260°; D^{20}: 0,9740; n_D^{20}: 1,4583; α_D: +2° 45′ (l = 10 cm) (W., *A.* **381**, 80).

Amid $C_{10}H_{19}ON = CH_3 \cdot C_5H_8 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 31)*. *B.* Beim Hydrieren von rechtsdrehendem α-Fencholensäureamid in Methanol in Gegenwart von kolloidalem Palladium (WALLACH, *A.* **379**, 214; **381**, 76). — F: 134—135°. Ziemlich schwer löslich in Äther (W., *A.* **381**, 76). $[\alpha]_D^{21}$: +4,9° (in Methanol; p = 11,4) (W., *A.* **381**, 77).

Nitril $C_{10}H_{17}N = CH_3 \cdot C_5H_8 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$ *(S. 31)*. *B.* Beim Destillieren von Dihydro-α-fencholensäureamid mit Phosphorpentoxyd (WALLACH, *A.* **381**, 77). Beim Hydrieren von rechtsdrehendem α-Fenchonitril in Methanol in Gegenwart von kolloidalem Palladium (W., *A.* **381**, 75). — Kp: 214—215°. D^{20}: 0,871—0,873; n_D^{20}: 1,443. α_D: —5° bis —8° 24′ (unverdünnt; l = 10 cm). — Wird durch alkoh. Kalilauge äußerst schwer verseift unter Bildung des Amids und geringer Mengen freier Säure.

1-Chlor-1-methyl-cyclopentan-[α-isobuttersäure]-(3)-nitril, α-[3-Chlor-3-methyl-cyclopentyl]-isobuttersäurenitril, α-Fenchonitril-hydrochlorid $C_{10}H_{16}NCl$ = $CH_3 \cdot ClC \cdot CH_2 > CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$ (H₂C·CH₂). *B.* Durch Schütteln von rechtsdrehendem α-Fenchonitril mit konz. Salzsäure (WALLACH, *A.* **269**, 330; **379**, 206). — Krystalle (aus Petroläther). F: 57—58° (W., *A.* **269**, 330). Ist in äther. Lösung linksdrehend (W., *A.* **379**, 206). — Beim Kochen mit konz. Natronlauge erhält man nur schwer chlorfreies α-Fenchonitril von stark verminderter opt. Aktivität zurück (W., *A.* **379**, 206).

1-Brom-1-methyl-cyclopentan-[α-isobuttersäure]-(3)-nitril, α-[3-Brom-3-methyl-cyclopentyl]-isobuttersäurenitril, α-Fenchonitril-hydrobromid $C_{10}H_{16}NBr$ = $CH_3 \cdot BrC \cdot CH_2 > CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$ (H₂C·CH₂). *B.* Beim Schütteln von rechtsdrehendem α-Fenchonitril mit einer Bromwasserstoff-Eisessig-Lösung (WALLACH, *A.* **259**, 329). — F: 60° (W., *A.* **269**, 330). — Spaltet schon beim Aufbewahren an der Luft Bromwasserstoff ab.

1-Jod-1-methyl-cyclopentan-[α-isobuttersäure]-(3)-nitril, α-[3-Jod-3-methyl-cyclopentyl]-isobuttersäurenitril, α-Fenchonitril-hydrojodid $C_{10}H_{16}NI$ = $CH_3 \cdot IC \cdot CH_2 > CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$ (H₂C·CH₂). *B.* Aus [d-Fenchon]-oxim und starker Jodwasserstoffsäure (WALLACH, *A.* **263**, 137). Beim Behandeln der Eisessig-Lösung von rechtsdrehendem α-Fenchonitril mit rauchender Jodwasserstoffsäure (W.). — F: 54—55° (W., *A.* **269**, 330). — Ist leicht zersetzlich.

6. ***1-Methyl-3-isopropyl-cyclopentan-carbonsäure-(1), Dihydro-β-fencholensäure, Fencholsäure*** $C_{10}H_{18}O_2$ = $(CH_3)_2CH \cdot HC \cdot CH_2 > C(CH_3) \cdot CO_2H$ (H₂C·CH₂).

a) ***Rechtsdrehende Fencholsäure*** $C_{10}H_{18}O_2$ = $(CH_3)_2CH \cdot HC \cdot CH_2 > C(CH_3) \cdot CO_2H$ (H₂C·CH₂) *(S. 32)*. *B.* Zur Bildung aus d-Fenchon vgl. BOUVEAULT, LEVALLOIS, *Bl.* [4] **7**, 547, 684. Man hydriert das Natriumsalz der rechtsdrehenden β-Fencholensäure in Gegenwart von kolloidalem Palladium (WALLACH, *A.* **379**, 213). — Krystallisiert nach B., L. in völlig reinem Zustand nicht, wohl aber bei Gegenwart einer Spur Amid. E: 18,8° (EYKMAN, *Chem. Weekbl.* **8**, 676; *C.* **1911 II**, 1029). Kp_{22}: 162—165° (B., L.); Kp_1: 119—120° (EY.). $D_4^{8,8}$: 0,9698; $D_4^{79,8}$: 0,9245 (EY.). $n_\alpha^{18,8}$: 1,4547; $n_\beta^{18,8}$: 1,4628; $n_\gamma^{18,8}$: 1,4674; $n_\alpha^{79,8}$: 1,4321; $n_\beta^{79,8}$: 1,4398; $n_\gamma^{79,8}$: 1,4442 (EY.).

Anhydrid $C_{20}H_{34}O_3 = [(CH_3)_2CH \cdot C_5H_7(CH_3) \cdot CO]_2O$. *B.* Beim Erhitzen von rechtsdrehender Fencholsäure mit Essigsäureanhydrid (BOUVEAULT, LEVALLOIS, *Bl.* [4] **7**, 684). — Kp_{20}: 205—210°. D: 0,984.

Chlorid $C_{10}H_{17}OCl = (CH_3)_2CH \cdot C_5H_7(CH_3) \cdot COCl$ *(S. 32)*. *B.* Aus Fencholsäure durch Einw. von Phosphortrichlorid (MEERWEIN, *A.* **405**, 161) oder Phosphorpentachlorid (BOUVEAULT, LEVALLOIS, *Bl.* [4] **7**, 684). — Kp_{15}: 100° (M.); Kp_{20}: 105° (B., L.). — Liefert beim Behandeln mit Zinkdimethyl in Äther bei Luftausschluß 1-Methyl-3-isopropyl-1-acetyl-cyclopentan (M.).

Amid $C_{10}H_{19}ON = (CH_3)_2CH \cdot C_5H_7(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 32)*. *B.* Beim Hydrieren von β-Fencholensäureamid in Methanol in Gegenwart von kolloidalem Palladium (WALLACH, *A.* **381**, 78). Zur Bildung aus d-Fenchon vgl. BOUVEAULT, LEVALLOIS, *Bl.* [4] **7**, 547, 684. — F: 94° (W.). E: 95,3° (EYKMAN, *Chem. Weekbl.* **8**, 676; *C.* **1911 II**, 1029). $D_4^{100,2}$: 0,9072 (EY.). $n_\alpha^{100,2}$ 1,4468; $n_\beta^{100,2}$: 1,4554; $n_\gamma^{100,2}$: 1,4604 (EY.). — Liefert bei der Einw. von Brom

in Methanol in Gegenwart von Natriummethylat [d-Fenchelyl]-carbamidsäuremethylester (Syst. No. 1594) (BOUVEAULT, LEVALLOIS, *Bl.* [4] 7, 685). Beim Behandeln mit salpetriger Säure oder weniger gut mit Nitrosylchlorid erhält man Apofenchen (Ergw. Bd. V, S. 41) (B., L., *Bl.* [4] 7, 739).

Nitril $C_{10}H_{17}N = (CH_3)_2CH \cdot C_5H_7(CH_3) \cdot CN$. *B.* Bei der Einw. von Phosphorpentoxyd auf das Amid (WALLACH, *A.* 379, 198; 381, 79). — Kp: 217—218° (W., *A.* 379, 199; 381, 79). D^{20}: 0,8680 (W., *A.* 381, 79). n_D^{20}: 1,4426 (W., *A.* 381, 79). α_D: +5° 45′ (l = 10 cm) (W., *A.* 379, 199). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol 1^1-Amino-1.1-dimethyl-3-isopropyl-cyclopentan (W., *A.* 379, 199).

b) ***Inaktive Fencholsäure*** $C_{10}H_{18}O_2 = \begin{matrix}(CH_3)_2CH \cdot HC \cdot CH_2 \\ H_2C \cdot CH_2\end{matrix} \!\!> C(CH_3) \cdot CO_2H$.

Amid $C_{10}H_{19}ON = (CH_3)_2CH \cdot C_5H_7(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ (*S. 32*). Das aus den aktiven Komponenten dargestellte Präparat schmilzt bei 116°; bei längerem Erhitzen auf Temperaturen über 116° sinkt der Schmelzpunkt auf 113° (BOUVEAULT, LEVALLOIS, *Bl.* [4] 7, 966, 971). Das aus 1-Methyl-3-isopropyl-1-benzoyl-cyclopentan dargestellte Präparat schmilzt stets bei 108°, es ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

c) ***„Fencholsäure“ von unbekanntem optischem Verhalten*** $C_{10}H_{18}O_2 = \begin{matrix}(CH_3)_2CH \cdot HC \cdot CH_2 \\ H_2C \cdot CH_2\end{matrix} \!\!> C(CH_3) \cdot CO_2H$ (?). *B.* Durch Umsetzen von Apofenchenhydrochlorid (Ergw. Bd. V, S. 19) mit Magnesium in Gegenwart von Äthylmagnesiumbromid und Äther und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Kohlendioxyd (BOUVEAULT, LEVALLOIS, *Bl.* [4] 7, 967). — Kp_{22}: 162—165°.

Anhydrid $C_{20}H_{34}O_3 = [(CH_3)_2CH \cdot C_5H_7(CH_3) \cdot CO]_2O$. *B.* Aus der „Fencholsäure“ von unbekanntem optischem Verhalten bei der Einw. von Essigsäureanhydrid (BOUVEAULT, LEVALLOIS, *Bl.* [4] 7, 967). — Kp_{20}: 202°.

Amid $C_{10}H_{19}ON = (CH_3)_2CH \cdot C_5H_7(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von Ammoniak auf die vorhergehende Verbindung (BOUVEAULT, LEVALLOIS, *Bl.* [4] 7, 967). — F: 104°.

7. ***1-Methyl-3-isopropyl-cyclopentan-carbonsäure-(2), Dihydropulegensäure*** $C_{10}H_{18}O_2 = \begin{matrix}H_2C \cdot CH[CH(CH_3)_2] \\ H_2C \text{———} CH(CH_3)\end{matrix} \!\!> CH \cdot CO_2H$. *B.* Beim Hydrieren von Pulegensäure (S. 36) in Gegenwart von Nickel (EYKMAN, *Chem. Weekbl.* 8, 670; *C.* 1911 II, 1029). Man hydriert Pulegensäureamid oder besser Isopulegensäureamid in Gegenwart von kolloidalem Palladium und erhitzt das entstandene Dihydropulegensäureamid im Einschmelzrohr mit konz. Salzsäure auf 145—150° (WALLACH, *A.* 414, 237; vgl. W., *A.* 392, 58). Man erhitzt Hydrochlorpulegensäure-methylester mit Anilin, hydriert das Reaktionsprodukt in wäßr. Methanol in Gegenwart von kolloidalem Palladium und verseift den entstandenen Dihydropulegensäuremethylester (W., *A.* 414, 238). — F: —18° bis —19° (Ey.). Kp_{11}: 138°; Kp_{25}: 152° (Ey.); Kp_{12}: 139° (W., *A.* 414, 238). $D_4^{20,2}$: 0,9618; $D_4^{90,4}$: 0,9169 (Ey.); D^{24}: 0,9600 (W., *A.* 414, 238). $n_\alpha^{20,2}$: 1,4520; $n_\beta^{20,2}$: 1,4601; $n_\gamma^{20,2}$: 1,4648 (Ey.); n_D^{24}: 1,4524 (W., *A.* 414, 238).

Methylester $C_{11}H_{20}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_5H_7(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* s. o. — Kp_{12}: 91° (WALLACH, *A.* 414, 238).

Äthylester $C_{12}H_{22}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_5H_7(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Dihydropulegensäure durch Behandeln mit Alkohol und Schwefelsäure (EYKMAN, *Chem. Weekbl.* 8, 672; *C.* 1911 II, 1029). — Kp_4: 145°. $D_4^{11,8}$: 0,9178. $n_\alpha^{11,8}$: 1,4405; $n_\beta^{11,8}$: 1,4483; $n_\gamma^{11,8}$: 1,4527.

Chlorid $C_{10}H_{17}OCl = (CH_3)_2CH \cdot C_5H_7(CH_3) \cdot COCl$. *B.* Beim Erwärmen von Dihydropulegensäure mit Phosphortrichlorid (EYKMAN, *Chem. Weekbl.* 8, 670; *C.* 1911 II, 1029). — Kp_{11}: 89—90°.

Amid $C_{10}H_{19}ON = (CH_3)_2CH \cdot C_5H_7(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* s. o. bei Dihydropulegensäure. Bei der Einw. von konz. Ammoniak auf Dihydropulegensäurechlorid (EYKMAN, *Chem. Weekbl.* 8, 670; *C.* 1911 II, 1029). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder aus Essigester + Ligroin). F: 150—151° (WALLACH, *A.* 414, 238), 147° (Ey.). Ein aus rechtsdrehendem Pulegensäureamid dargestelltes Präparat zeigte $[\alpha]_D^{20}$: +4,8° (in Methanol; p = 16,8) (W., *A.* 392, 58). — Liefert beim Behandeln mit Brom und Alkali 2-Amino-1-methyl-3-isopropyl-cyclopentan (W., *A.* 414, 239).

Nitril $C_{10}H_{17}N = (CH_3)_2CH \cdot C_5H_7(CH_3) \cdot CN$. *B.* Beim Erwärmen von Dihydropulegensäureamid mit Phosphorpentoxyd (EYKMAN, *Chem. Weekbl.* 8, 670; *C.* 1911 II, 1029). — Kp_{12}: 103°. $D_4^{14,2}$: 0,8814. $n_\alpha^{14,2}$: 1,4475; $n_\beta^{14,2}$: 1,4554; $n_\gamma^{14,2}$: 1,4599.

3[1]-Chlor-1-methyl-3-isopropyl-cyclopentan-carbonsäure-(2)-methylester, Pulegensäuremethylester-hydrochlorid, Hydrochlorpulegensäure-methylester $C_{11}H_{19}O_2Cl = \begin{matrix} H_2C\cdot CH[CCl(CH_3)_2] \\ | \\ H_2C\text{——}CH(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 33)*. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung von rechtsdrehender Dihydrocarvenolsäure (Syst. No. 1053) unter Eiskühlung (WALLACH, *A.* **414**, 241). — F: 15—16°. Kp_{12}: 114°.

8. ***1.1.2-Trimethyl-cyclopentan-essigsäure-(3), 2.3.3-Trimethyl-cyclopentylessigsäure, Dihydro-β-campholensäure*** $C_{10}H_{18}O_2$ = $\begin{matrix} (CH_3)_2C\cdot CH(CH_3) \\ | \\ H_2C\text{——}CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Leiten der Dämpfe von β-Campholensäure (S. 37) mit Wasserstoff über Nickel bei 200°; Reinigung über das Amid (VAN KREGTEN, *R.* **36**, 72). — Kp_{10}: 136—137°. $D_4^{16,5}$: 0,9813; $D_4^{20,5}$: 0,9767. $n_D^{17,5}$: 1,4599. — Liefert bei aufeinanderfolgendem Behandeln mit Phosphorpentachlorid und Brom und Eingießen des Reaktionsproduktes in Alkohol 1.1.2-Trimethyl-cyclopentan-bromessigsäure-(3)-äthylester.

Äthylester $C_{12}H_{22}O_2 = (CH_3)_2C_5H_8\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoh. Lösung von Dihydro-β-campholensäure (VAN KREGTEN, *R.* **36**, 73). — Angenehm riechendes Öl. Kp_{12}: 111°. $D_4^{20,5}$: 0,9253. $n_D^{20,5}$: 1,4437.

Amid $C_{10}H_{19}ON = (CH_3)_2C_5H_8\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man erhitzt das Ammoniumsalz der Dihydro-β-campholensäure im Einschmelzrohr auf 220—230° (VAN KREGTEN, *R.* **36**, 72). — Krystalle (aus Benzol + Alkohol). F: 157° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, weniger leicht in Benzol.

1.1.2-Trimethyl-cyclopentan-bromessigsäure-(3)-äthylester, [2.3.3-Trimethyl-cyclopentyl]-bromessigsäure-äthylester, α-Brom-[dihydro-β-campholensäure]-äthylester $C_{12}H_{21}O_2Br = (CH_3)_2C_5H_8\cdot CHBr\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch aufeinanderfolgendes Behandeln von Dihydro-β-campholensäure mit Phosphorpentachlorid und Brom und Eingießen des Reaktionsproduktes in absol. Alkohol (VAN KREGTEN, *R.* **36**, 75). — Kp_{10}: 125° bis 130°. — Liefert beim Erhitzen mit Chinolin auf 200° und Verseifen des Reaktionsproduktes [2.3.3-Trimethyl-cyclopentyliden]-essigsäure.

9. ***1.1.2-Trimethyl-cyclopentan-essigsäure-(5), 2.2.3-Trimethyl-cyclopentylessigsäure, Dihydro-α-campholensäure*** $C_{10}H_{18}O_2$ = $CH_3\cdot HC\text{—}C(CH_3)_2$ / $H_2C\text{——}CH_2$ >$CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende Dihydro-α-campholensäure, rechtsdrehende α-Campholansäure*** $C_{10}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C_5H_8\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Ist nach LIPP (*B.* **55**, 1885) diastereoisomer mit der gleichbenannten Verbindung des *Hptw. (S. 33)*. — *B.* Beim Leiten der Dämpfe von rechtsdrehender α-Campholensäure mit Wasserstoff über Nickel bei 200°; Reinigung über das Amid (VAN KREGTEN, *R.* **36**, 69). — Kp_{12}: 143—144° (VAN K.), 141° (JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 160). $D_4^{16,5}$: 0,9801; $D_4^{20,5}$: 0,9773 (VAN K.). Oberflächenspannung zwischen 0° (34,3 dyn/cm) und 195,3° (18,9 dyn/cm): J. $n_D^{21,1}$: 1,4606 (VAN K.). $[\alpha]_D^{15}$: +24° 59′ (VAN K.).

Äthylester $C_{12}H_{22}O_2 = (CH_3)_2C_5H_8\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoh. Lösung von rechtsdrehender Dihydro-α-campholensäure (VAN KREGTEN, *R.* **36**, 71). — Kp_{14}: 112—113° (VAN K.). D_4^{0}: 0,9445; D_4^{25}: 0,9250; D_4^{40}: 0,9045 (JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 160); $D_4^{16,5}$: 0,9276 (VAN K.). Oberflächenspannung zwischen −21° (31,0 dyn/cm) und +194° (13,5 dyn/cm): J. $n_D^{22,5}$: 1,4453 (VAN K.). $[\alpha]_D^{15,5}$: +21° 49′ (VAN K.).

Amid $C_{10}H_{19}ON = (CH_3)_2C_5H_8\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen des Ammoniumsalzes der Dihydro-α-campholensäure mit wenig Ammoniumcarbonat im Einschmelzrohr auf 220—230° (VAN KREGTEN, *R.* **36**, 70). — Krystalle (aus Benzol + Alkohol). F: 150,5° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, weniger leicht löslich in Benzol.

b) ***Optisch-aktive Dihydro-α-campholensäure*** $C_{10}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C_5H_8\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Ist vermutlich identisch mit der rechtsdrehenden Dihydro-α-campholensäure des *Hptw. (S. 33)*; vgl. LIPP, *B.* **55**, 1884. — *B.* Durch Verseifung des Nitrils mit alkoh. Kalilauge oder durch Erwärmen des Amids mit Salzsäure (WALLACH, Terpene und Campher, 2. Aufl. [Leipzig 1914], S. 566). — Kp_{14}: 149—151°; Kp_{760}: 262—266°. D^{22}: 0,978. n_D: 1,460.

Amid $C_{10}H_{19}ON = (CH_3)_2C_5H_8\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ *(vgl. S. 33)*. *B.* Durch Reduktion des Amids der rechtsdrehenden α-Campholensäure (W.). — F: 147—148°. — Gibt mit Brom und Kali unter anderem eine Verbindung $[(CH_3)_2C_5H_8\cdot CH_2\cdot NH]_2CO$.

Nitril $C_{10}H_{17}N = (CH_3)_2C_5H_8\cdot CH_2\cdot CN$ *(vgl. S. 33)*. *B.* Durch Reduktion des rechtsdrehenden α-Campholensäure-nitrils mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium (WALLACH, *A.* **381**, 80; Terpene und Campher, S. 566). — Kp_{12}: 97—98°. D^{20}: 0,9000. n_D: 1,4569. α_D: +25° 30′.

10. ***1.2.2.3-Tetramethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1), Campholsäure*** $C_{10}H_{18}O_2 = \begin{matrix} CH_3\cdot HC\cdot C(CH_3)_2 \\ H_2C\text{——}CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)\cdot CO_2H$.

Rechtsdrehende Form *(S. 34)*. *B.* Zur Bildung beim Erhitzen von d-Campher mit Ätzkali auf 280—290° vgl. RUPE, KLOPPENBURG, *Helv.* **2**, 364. — F: 105°. Kp_{12}: 146°.

Äthylester $C_{12}H_{22}O_2 = (CH_3)_4C_5H_5\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 35)*. Campher- und pfefferminzartig riechende Flüssigkeit. Kp_{12}: 105° (RUPE, KLOPPENBURG, *Helv.* **2**, 366).

Chlorid $C_{10}H_{17}OCl = (CH_3)_4C_5H_5\cdot COCl$ *(S. 36)*. *B.* Durch Einw. von 28 g Thionylchlorid auf 40 g d-Campholsäure (RUPE, KLOPPENBURG, *Helv.* **2**, 366). — Kp_{12}: 110° (R., K.). — Liefert bei Einw. von Zinkdimethyl in Äther unter Luftausschluß (MEERWEIN, *A.* **417**, 270; R., K., *Helv.* **2**, 368) oder besser von Methylmagnesiumjodid (M., *A.* **417**, 270 Anm. 2), in geringerer Menge auch beim Umsetzen mit Natriummalonester oder Natriumacetessigester und Verseifen der Reaktionsprodukte (R., K., *Helv.* **2**, 369) rechtsdrehendes 1.1.2.5-Tetramethyl-2-acetyl-cyclopentan.

11. ***Dekanaphthensäure vom Siedepunkt 260—264°*** $C_{10}H_{16}O_2 = C_9H_{17}\cdot CO_2H$ *(vgl. S. 38)*. *V.* Im Erdöl von Borsylaw-Tustanowice (v. KOZICKI, v. PILAT, *C.* **1916 I**, 1145). — Kp: 260—264°.

Methylester $C_{11}H_{20}O_2 = C_9H_{17}\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(vgl. S. 38)*. Kp: 219—225°; D^{20}: 0,935 (v. KOZICKI, v. PILAT, *C.* **1916 I**, 1145).

Chlorid $C_{10}H_{17}OCl = C_9H_{17}\cdot COCl$. Kp: 227—230° (v. KOZICKI, v. PILAT, *C.* **1916 I**, 1145).

8. Carbonsäuren $C_{11}H_{20}O_2$.

1. ***5-Methyl-2-isopropyl-cyclohexan-carbonsäure-(1), p-Menthan-carbonsäure-(3)*** $C_{11}H_{20}O_2 = CH_3\cdot HC\!<\!\begin{matrix} CH_2\text{——}CH_2 \\ CH_2\cdot CH(CO_2H) \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH(CH_3)_2$.

a) ***Feste p-Menthan-carbonsäure-(3)*** $C_{11}H_{20}O_2 = CH_3\cdot HC\!<\!\begin{matrix} CH_2\text{——}CH_2 \\ CH_2\cdot CH(CO_2H) \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 38)*. Zur Konfiguration vgl. KURSSANOW, Ж. **46**, 831; *C.* **1915 I**, 893. — *B.* Beim Behandeln der Magnesiumverbindung von „beständigem" sekundärem Menthylchlorid (Ergw. Bd. V, S. 22) in Äther mit Kohlendioxyd (K., Ж. **46**, 823; *C.* **1915 I**, 893). Aus „rohem" sekundärem Menthylchlorid entsteht feste p-Menthan-carbonsäure-(3) neben der flüssigen Säure (s. u.) (K., Ж. **46**, 825). — Tafeln (aus verd. Methanol), Nadeln (aus Petroläther). F: 65—66°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D$: —54,2° (in Benzol; c = 10) (K., Ж. **46**, 824; **48**, 862; *C.* **1915 I**, 893; **1923 I**, 1275). — Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich, Strontium- und Bariumsalz schwerer, Schwermetallsalze und Magnesiumsalz sind in Wasser unlöslich. Strontiumsalz, Bariumsalz und Schwermetallsalze (mit Ausnahme von Silbersalz) sind löslich in Benzol, Ligroin und Äther.

Amid $C_{11}H_{21}ON = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man stellt aus fester p-Menthan-carbonsäure-(3) durch Erwärmen mit Phosphortrichlorid das Chlorid dar und behandelt das Reaktionsgemisch in Benzol-Lösung mit Ammoniak (KURSSANOW, Ж. **48**, 863; *C.* **1923 I**, 1275). — Krystalle mit $^1/_2$ C_6H_6 (aus Benzol). Verwittert an der Luft. F: 151°. Sehr wenig löslich in Ligroin. $[\alpha]_D$: —56,5° (in Methanol; c = 5,2).

b) ***Flüssige p-Menthan-carbonsäure-(3)*** $C_{11}H_{20}O_2 = CH_3\cdot HC\!<\!\begin{matrix} CH_2\text{——}CH_2 \\ CH_2\cdot CH(CO_2H) \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH(CH_3)_2$. Zur Konfiguration vgl. KURSSANOW, Ж. **46**, 831; *C.* **1915 I**, 893. Einheitlichkeit fraglich (K., Ж. **48**, 867; *C.* **1923 I**, 1275). — *B.* Bei der Einw. von Kohlendioxyd auf die Magnesiumverbindung des „rohen" sekundären Menthylchlorids (Ergw. Bd. V, S. 22) in Äther, neben der festen p-Menthan-carbonsäure-(3) (K., Ж. **46**, 825; *C.* **1915 I**, 893). — Ist schwach linksdrehend (K., Ж. **48**, 866; *C.* **1923 I**, 1275). — Liefert ein amorphes Anilid (K., Ж. **48**, 867). — $AgC_{11}H_{19}O_2$.

2. ***Hendekanaphthensäure (Undekanaphthensäure) vom Siedepunkt 255—258°*** $C_{11}H_{20}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot CO_2H$ *(vgl. S. 38)*. *V.* Im Erdöl von Boryslaw-Tustanowice[1]) (v. KOZICKI, v. PILAT, *C.* **1916 I**, 1145). — Kp: 255—258°.

[1]) Eine Hendekanaphthensäure wurde in Form des Natriumsalzes auch im Erdölwasser von Grosny gefunden (RAKUSIN, *C.* **1913 I**, 1554).

Methylester $C_{12}H_{22}O_2 = C_{10}H_{19}\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(vgl. S. 39)*. Kp: 205—210° (v. KOZICKI, v. PILAT, *C.* 1916 I, 1145). D^{20}: 0,923.

Chlorid $C_{11}H_{19}OCl = C_{10}H_{19}\cdot COCl$. Kp: 215—219° (v. KOZICKI, v. PILAT, *C.* 1916 I, 1145).

9. Carbonsäuren $C_{12}H_{22}O_2$.

1. ***1.1.3-Trimethyl-cyclohexan-[β-propionsäure]-(2), β-[2.2.6-Trimethyl-cyclohexyl]-propionsäure*** $C_{12}H_{22}O_2 = H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\ CH_2\cdot C(CH_3)_2\end{matrix}>CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

a) Präparat aus Tetrahydroiron, Tetrahydroironsäure. *B.* Beim Erhitzen von Tetrahydroiron (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 43) mit Natriumhypobromit-Lösung (RUZICKA, *Helv.* 2, 361). — F: ca. 80°. Kp_{15}: 185—190°. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln. — Bei der Oxydation des Natriumsalzes mit Permanganat erhält man Oxalsäure; in einem Falle wurden außerdem geringe Mengen einer bei ca. 180° schmelzenden Säure isoliert.

b) Präparat aus Tetrahydrojonon, Tetrahydrojononsäure. *B.* Beim Erhitzen von Tetrahydrojonon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 43) mit Natriumhypobromit-Lösung (RUZICKA, *Helv.* 2, 361). — Zähes Öl. Kp_{12}: 173—178°. — Das Natriumsalz liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat hauptsächlich Oxalsäure.

2. ***1.2.2-Trimethyl-3-isopropyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)*** $C_{12}H_{22}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot HC\cdot C(CH_3)_2$ (ring: H_2C—CH_2, $C(CH_3)\cdot CO_2H$) oder ***1.1.2-Trimethyl-cyclopentan-[α-isobuttersäure]-(5), α-[2.2.3-Trimethyl-cyclopentyl]-isobuttersäure*** $C_{12}H_{22}O_2 = CH_3\cdot HC\cdot C(CH_3)_2$ (ring: H_2C—CH_2, $CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$), ***Dimethylcampholsäure (S. 39)***. *B.* [Das Amid entsteht .... (HALLER, BAUER, *C. r.* 148, 1647)]; *A. ch.* [9] 8, 134). — $[\alpha]_D^{20}$: +46,6° (in Alkohol; c = 0,7).

Amid $C_{12}H_{23}ON = (CH_3)_2[(CH_3)_2CH]C_5H_5\cdot CO\cdot NH_2$ oder $(CH_3)_3C_5H_6\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 39)*. [*B.* .... *C. r.* 148, 1646, 1647]; HALLER, BAUER, *A. ch.* [9] 8, 133). Schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 81—82° (H., RAMART, *C. r.* 173, 683).

3. ***Carbonsäure*** $C_{12}H_{22}O_2 = C_{11}H_{21}\cdot CO_2H$ ***von unbekannter Konstitution aus Cyclohexanol.*** *B.* Beim Erhitzen von Cyclohexanol mit festem Ätzkali im Rohr auf 230°, neben anderen Verbindungen (GUERBET, *C. r.* 155, 1158). — Öl. Kp_{60}: 218—220°. D^0: 1,010. — Bariumsalz. Krystalle (aus verd. Alkohol).

4. ***Carbonsäure*** $C_{12}H_{22}O_2 = C_{11}H_{21}\cdot CO_2H$ ***von unbekannter Konstitution.*** *B.* Beim Erhitzen der Dicarbonsäure $C_{12}H_{22}O_4$ von unbekannter Konstitution (Syst. No. 966) auf 130—150° (FRANKE, HANKAM, *M.* 31, 186). — Fettähnliche Masse. F: 94—96°. Löslich in Alkohol und Äther, sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — Das Kaliumsalz gibt in Wasser eine seifenartige Lösung. — Das Silbersalz schwärzt sich rasch. — $Ca(C_{12}H_{21}O_2)_2$. Weißer, voluminöser Niederschlag.

5. ***Dodekanaphthensäure*** $C_{12}H_{22}O_2 = C_{11}H_{21}\cdot CO_2H$. *V.* Im Erdöl von Boryslaw-Tustanowice (v. KOZICKI, v. PILAT, *C.* 1916 I, 1145). — Kp: 268—272°.

Methylester $C_{13}H_{24}O_2 = C_{11}H_{21}\cdot CO_2\cdot CH_3$. Kp: 226—230°; D^{20}: 0,933 (v. KOZICKI, v. PILAT, *C.* 1916 I, 1145).

Chlorid $C_{12}H_{21}OCl = C_{11}H_{21}\cdot COCl$. Kp: 228—234° (v. KOZICKI, v. PILAT, *C.* 1916 I, 1145).

10. Carbonsäuren $C_{13}H_{24}O_2$.

1. ***1-Methyl-5-tert.-butyl-cyclohexan-essigsäure-(2), 2-Methyl-4-tert.-butyl-cyclohexylessigsäure*** $C_{13}H_{24}O_2 = (CH_3)_3C\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\ CH_2\text{——}CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

B. Man stellt durch Hydrieren von 1-Methyl-5-tert.-butyl-cyclohexen-(1 oder 2)-essigsäure-(2)-äthylester in Gegenwart von Nickel den Äthylester dar und verseift diesen (DARZENS, ROST, *C. r.* 153, 774). — Kp_{12}: 173—176°.

Äthylester $C_{15}H_{28}O_2 = (CH_3)_3C\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Kp_{14}: 146—149° (DARZENS, ROST, *C. r.* 153, 774).

Chlorid $C_{13}H_{23}OCl = (CH_3)_3C\cdot C_6H_9(CH_3)\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Durch Einw. von Thionylchlorid auf die Säure (DARZENS, ROST, *C. r.* 153, 774). — Kp_{12}: 134—136°.

2. ***1.2.2-Trimethyl-3-sek.-butyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)*** oder ***α-Methyl-α-[2.2.3-trimethyl-cyclopentyl]-buttersäure, Methyläthylcampholsäure*** $C_{13}H_{24}O_2$ = $\begin{matrix}(C_2H_5)(CH_3)CH\cdot HC\cdot C(CH_3)_2\\ \quad\quad\quad\quad H_2C\text{——}CH_2\end{matrix}$>$C(CH_3)\cdot CO_2H$ oder $CH_3\cdot HC\cdot C(CH_3)_2$ / $H_2C\text{——}CH_2$ >$CH\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CO_2H$. **Rechtsdrehende Form.** *B.* Man stellt durch Erhitzen von 3-Methyl-3-äthyl-d-campher mit Natriumamid in Xylol auf 180° das Amid dar und zerlegt dieses mit Natriumnitrit und Schwefelsäure (HALLER, LOUVRIER, *A. ch.* [9] **9**, 205). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 74°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. $[\alpha]_D^{15}$: +57°10′ (in Alkohol; c = 0,99), +55° 24′ (in Alkohol; c = 2,4).

Amid $C_{13}H_{25}ON = (C_2H_5)(CH_3)CH\cdot C_5H_5(CH_3)_2\cdot CO\cdot NH_2$ oder $(CH_3)_3C_5H_6\cdot C(CH_3)(C_2H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Blättchen (aus Alkohol). F: 60° (HALLER, LOUVRIER, *A. ch.* [9] **9**, 204). — Kp_{14}: 180°. Leicht löslich in Benzol und Äther. $[\alpha]_D^{15}$: +75° 42′ (in Alkohol; c = 8,2), +73° 55′ (in Alkohol; c = 11,5).

3. ***Tridekanaphthensäure*** $C_{13}H_{24}O_2 = C_{12}H_{23}\cdot CO_2H$ *(vgl. S. 39)*. *V.* Im Erdöl von Boryslaw-Tustanowice (v. KOZICKI, v. PILAT, *C.* **1916** I, 1145). — Kp: 272—275° (korr.). — **Magnesiumsalz.** Weiß. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in heißem Wasser. — **Calciumsalz.** Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther. — **Mangansalz.** Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther. — **Kobaltsalz.** Hellviolett. Unlöslich in Alkohol und Wasser. — $Co(C_{13}H_{23}O_2)_2 + 4NH_3$. Hellgrün. Leicht löslich in Benzin, schwer in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther.

Methylester $C_{14}H_{26}O_2 = C_{12}H_{23}\cdot CO_2\cdot CH_3$. Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 237° bis 239°; $D^{0,5}$: 0,9275 (v. KOZICKI, v. PILAT, *C.* **1916** I, 1145).

[2.4-Dinitro-phenyl]-ester $C_{19}H_{25}O_6N_2 = C_{12}H_{23}\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Beim Behandeln von Tridekanaphthensäure mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und Natrium in Alkohol (v. KOZICKI, v. PILAT, *Petroleum* **11** [1916], 314; *C.* **1916** I, 1145). — Braune Nadeln. Verpufft bei 110°.

Chlorid $C_{13}H_{23}OCl = C_{12}H_{23}\cdot COCl$. Kp: 238—241,5° (v. KOZICKI, v. PILAT, *C.* **1916** I, 1145).

Amid $C_{13}H_{25}ON = C_{12}H_{23}\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid oder Methylester durch Behandeln mit trocknem Ammoniak (v. KOZICKI, v. PILAT, *C.* **1916** I, 1145). — Nadeln. F: 138°. Sublimiert unterhalb 100°. — Wird durch kaltes Wasser zersetzt.

Nitril $C_{13}H_{23}N = C_{12}H_{23}\cdot CN$. *B.* Durch Erhitzen der Säure mit Ammoniumrhodanid auf 180° und Destillation des Reaktionsproduktes über Phosphorpentoxyd (v. KOZICKI, v. PILAT, *C.* **1916** I, 1145). — Gelbe, charakteristisch riechende Flüssigkeit. Kp: 250—252°. Unlöslich in Wasser. — Färbt sich am Licht dunkel.

11. Carbonsäuren $C_{14}H_{26}O_2$.

1. ***1.2.2-Trimethyl-3-diäthylmethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)*** oder ***α-Äthyl-α-[2.2.3-trimethyl-cyclopentyl]-buttersäure, Diäthylcampholsäure*** $C_{14}H_{26}O_2$ = $\begin{matrix}(C_2H_5)_2CH\cdot HC\cdot C(CH_3)_2\\ \quad\quad\quad\quad H_2C\text{——}CH_2\end{matrix}$>$C(CH_3)\cdot CO_2H$ oder $CH_3\cdot HC\cdot C(CH_3)_2$ / $H_2C\text{——}CH_2$ >$CH\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO_2H$. *B.* Man stellt durch Behandeln von 3.3-Diäthyl-d-campher mit überschüssigem Natriumamid in siedendem Xylol das Amid dar und zerlegt dieses durch Zufügen von konz. Natriumnitrit-Lösung zur Lösung in konz. Schwefelsäure unter Kühlung und Einw. von Wasser auf die Reaktionsflüssigkeit (HALLER, LOUVRIER, *A. ch.* [9] **9**, 199). — Monokline Prismen. F: 78°. Kp_{20}: 157°. Löslich in Alkohol und Äther, leichter in Benzol. $[\alpha]_D^{15}$: +60° 59′ (in Alkohol; c = 5,1), +62° 49′ (in Alkohol; c = 3,4). — $KC_{14}H_{25}O_2$. Krystalle (aus Wasser).

Amid $C_{14}H_{27}ON = (C_2H_5)_2CH\cdot C_5H_5(CH_3)_3\cdot CO\cdot NH_2$ oder $(CH_3)_2C_5H_6\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Blättchen (aus 80%igem Alkohol). F: 75° (HALLER, LOUVRIER, *A. ch.* [9] **9**, 198). Kp_{12}: 185°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Äther. $[\alpha]_D^{15}$: +76° 15′ (in Alkohol; c = 1,5), +77° 5′ (in Alkohol; c = 2,7).

2. ***Tetradekanaphthensäure*** $C_{14}H_{26}O_2 = C_{13}H_{25}\cdot CO_2H$. *V.* Im Erdöl von Boryslaw-Tustanowice (v. KOZICKI, v. PILAT, *C.* **1916** I, 1145). — Kp: 283—287°.

Methylester $C_{15}H_{28}O_2 = C_{13}H_{25}\cdot CO_2\cdot CH_3$. Kp: 258—263°; D^{20}: 0,9175 (v. Kozicki, v. Pilat, *C.* **1916** I, 1145).

Chlorid $C_{14}H_{25}OCl = C_{13}H_{25}\cdot COCl$. Kp: 247—251° (v. Kozicki, v. Pilat, *C.* **1916** I, 1145).

12. Pentadekanaphthensäure $C_{15}H_{28}O_2 = C_{14}H_{27}\cdot CO_2H$ *(vgl. S. 40)*. *V.* Im Erdöl von Boryslaw-Tustanowice (v. Kozicki, v. Pilat, *C.* **1916** I, 1145). — Kp: 300—303°.

Methylester $C_{16}H_{30}O_2 = C_{14}H_{27}\cdot CO_2\cdot CH_3$. Kp: 280—290°; D^{20}: 0,937 (v. Kozicki, v. Pilat, *C.* **1916** I, 1145).

Chlorid $C_{15}H_{27}OCl = C_{14}H_{27}\cdot COCl$. Kp: 283—287° (v. Kozicki, v. Pilat, *C.* **1916** I, 1145).

13. Eikosanaphthensäure $C_{20}H_{38}O_2 = C_{19}H_{37}\cdot CO_2H$. *V.* Im Erdöl von Baku (Pyhälä, *Z. ang. Ch.* **27**, 407). — $AgC_{20}H_{37}O_2$.

14. Pentakosanaphthensäure $C_{25}H_{48}O_2 = C_{24}H_{47}\cdot CO_2H$. *V.* Im Erdöl von Baku (Pyhälä, *Z. ang. Ch.* **27**, 407). — D_{15}^{15}: 0,940. — $AgC_{25}H_{47}O_2$. — $Ba(C_{25}H_{47}O_2)_2$.

2. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_2$.

1. Cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1) $C_6H_8O_2 = \begin{matrix} H_2C-CH \\ H_2C\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C\cdot CO_2H$ *(S. 41)*.

B. Entsteht in einer Ausbeute von ca. 10% beim Behandeln von Cyclopentanol-(1)-carbonsäure-(1) mit Phosphorpentoxyd in Benzol (v. Auwers, Krollpfeiffer, *B.* **48**, 1394). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel bei 170—175° Cyclopentancarbonsäure (Eykman, *Chem. Weekbl.* **8**, 658; *C.* **1911** II, 1029).

2. Carbonsäuren $C_7H_{10}O_2$.

1. ***Cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1), Δ^1-Tetrahydrobenzoesäure*** $C_7H_{10}O_2 = H_2C<\begin{matrix} CH_2-CH \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C\cdot CO_2H$ *(S. 41)*. *B.* In geringer Menge neben Cyclohexanon bei der Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure auf Cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1); in größerer Menge bei der Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure auf Cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester (v. Auwers, Krollpfeiffer, *B.* **48**, 1396). — F: 38—39°. Kp_{11}: 133° bis 134°.

Äthylester $C_9H_{14}O_2 = C_6H_9\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 41)*. *B.* Beim Behandeln von Cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester mit Thionylchlorid und Pyridin (Darzens, *C. r.* **152**, 1603; vgl. dagegen v. Auwers, Krollpfeiffer, *B.* **48**, 1396). Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf Cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester erhält man ein nicht ganz chlorfreies Präparat (v. Au., K.). — Kp_{12}: 91—92,5° (v. Au., K.).

Chlorid $C_7H_9OCl = C_6H_9\cdot COCl$. *B.* Aus Δ^1-Tetrahydrobenzoesäure beim Behandeln mit Thionylchlorid (Darzens, Rost, *C. r.* **153**, 773). — Kp_{11}: 86°. — Raucht an der Luft. Liefert mit Cyclohexylmagnesiumbromid bei —10° in Äther 1-Hexahydrobenzoyl-cyclohexen-(1).

2. ***Cyclohexen-(3)-carbonsäure-(1), Δ^3-Tetrahydrobenzoesäure*** $C_7H_{10}O_2 = HC<\begin{matrix} CH-CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CO_2H$ *(S. 42)*. *B.* Man setzt die Magnesiumverbindung von 4-Brom-cyclohexen-(1) in Alkohol mit festem Kohlendioxyd um (Sobecki, *B.* **43**, 1039). — Riecht nach Baldrian. F: 13—15°. Kp: 236—236,5° (korr.). D_4^{15}: 1,081. — $AgC_7H_9O_2$. Lange Nadeln. Färbt sich am Licht. — Calciumsalz. Nadeln.

3. ***[Cyclopenten-(1)-yl]-essigsäure*** $C_7H_{10}O_2 = \begin{matrix} H_2C-CH \\ H_2C\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 42, Nr. 6)*. Zur Konstitution vgl. Harding, Haworth, *Soc.* **97**, 487. — *B.* Man destilliert Cyclopentyliden-cyanessigsäure unter 100 mm Druck und erhitzt das entstandene [Cyclo-

penten-(1)-yl]-acetonitril mit Alkohol und Schwefelsäure (HARDING, HAWORTH, *Soc.* **97**, 491). — Prismen. F: 51—52°. Kp_{16}: 132°. — Oxydiert sich allmählich an der Luft. Addiert Bromwasserstoff unter Bildung von 1-Brom-cyclopentylessigsäure. — $AgC_7H_9O_2$.

Äthylester $C_9H_{14}O_2 = C_5H_7 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 43)*. *B.* Beim Kochen von 1-Brom-cyclopentylessigsäureäthylester mit Dimethylanilin (HARDING, HAWORTH, *Soc.* **97**, 493). — Kp_{16}: 101°.

Nitril, [Cyclopenten-(1)-yl]-acetonitril $C_7H_9N = C_5H_7 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* s. im vorletzten Artikel. — Kp_{100}: 124°; Kp_{200}: 150° (HARDING, HAWORTH, *Soc.* **97**, 491).

4. ***Cyclopentylidenessigsäure*** $C_7H_{10}O_2 = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \\ | \quad\quad \\ H_2C \cdot CH_2 \end{matrix} \!\!>\!\! C : CH \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Cyclopentanol-(1)-essigsäure-(1) mit Essigsäureanhydrid (HARDING, HAWORTH, *Soc.* **97**, 493). — Nadeln. F: 61°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Kalte Permanganat-Lösung oxydiert sofort zu Cyclopentanon. — $AgC_7H_9O_2$.

5. ***2-Methyl-cyclopenten-(2)-carbonsäure-(1)*** $C_7H_{10}O_2 =$ $\begin{matrix} HC : C(CH_3) \\ | \quad\quad\quad \\ H_2C — CH_2 \end{matrix} \!\!>\!\! CH \cdot CO_2H$. Inaktive Form *(S. 43)*. *B.* In geringer Menge beim Kochen von 4-Brom-2-methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-äthylester mit Diäthylanilin, Verseifen des entstandenen Estergemisches mit methylalkoholischer Kalilauge und Behandeln des Säuregemisches mit alkoh. Schwefelsäure (HOPE, PERKIN, *Soc.* **99**, 772). — F: 131—132°.

6. ***1-Methyl-cyclopenten-(2)-carbonsäure-(2)*** $C_7H_{10}O_2 =$ $\begin{matrix} H_2C \cdot CH(CH_3) \\ | \quad\quad\quad\quad \\ H_2C — CH \end{matrix} \!\!>\!\! C \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht anscheinend neben anderen Verbindungen, wenn man auf Citronellaldimethylacetal in Hexanlösung Ozon einwirken läßt und die ätherlöslichen Spaltprodukte des entstandenen Ozonids mit Alkalien behandelt (HARRIES, COMBERG, *A.* **410**, 45). — Gelbliches Öl. — $AgC_7H_9O_2$.

7. ***1.3-Dimethyl-cyclobuten-(3)-carbonsäure-(2) (?)*** $C_7H_{10}O_2 =$ $\begin{matrix} CH_3 \cdot HC \cdot CH \cdot CO_2H \\ \quad\quad | \quad\quad\quad \\ \quad\quad HC : C \cdot CH_3 \end{matrix}$ (?). *B.* In geringer Menge beim Umsetzen von Isopropylidenmalonsäure-diäthylester mit Natrium-acetylaceton in absol. Alkohol unter Druck und Verseifen des entstandenen Äthylesters mit Barytwasser (SCHEIBER, MEISEL, *B.* **48**, 252). — Krystalle (aus Äther). F: 94°. Schwer löslich in Wasser. — Entfärbt Permanganat-Lösung und reagiert mit Brom.

Äthylester $C_9H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_4H_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$(?). *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Süßlich riechendes Öl. Kp_{18}: 103—105° (SCHEIBER, MEISEL, *B.* **48**, 252). Unlöslich in Natronlauge. — Entfärbt Permanganat-Lösung. Gibt eine schwache Färbung mit Eisenchlorid.

x-Brom-1.3-dimethyl-cyclobuten-(3)-carbonsäure-(2)-äthylester (?) $C_9H_{13}O_2Br = (CH_3)_2C_4H_2Br \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$(?). *B.* Aus 1.3-Dimethyl-cyclobuten-(3)-carbonsäure-(2)-äthylester(?) und Brom in Alkohol (SCHEIBER, MEISEL, *B.* **48**, 252). — Siedet bei 10 mm Druck unter Zersetzung oberhalb 140°.

3. Carbonsäuren $C_8H_{12}O_2$.

1. ***[Cyclohexen-(1)-yl]-essigsäure*** $C_8H_{12}O_2 = H_2C\!<\!\begin{matrix} CH_2 — CH \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!\! C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 46)*. *B.* Entsteht quantitativ bei der Umlagerung von Cyclohexylidenessigsäure durch siedende 64%ige Kalilauge (BEESLEY, INGOLD, THORPE, *Soc.* **107**, 1099). — F: 37—38° (B., I., TH.; DARZENS, ROST, *C. r.* **153**, 774). Kp_{22}: 151—152° (B., I., TH.).

Methylester $C_9H_{14}O_2 = C_8H_9 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Cyclohexanol-(1)-essigsäure-(1)-methylester mit Kaliumbisulfat (AUWERS, ELLINGER, *A.* **387**, 227). — Kp_{25}: 104,2° (AU., E.); Kp_{12}: 105° (WALLACH, Terpene und Campher, 2. Aufl. [Leipzig 1914], S. 411). $D_4^{18,5}$: 1,0031 (AU., E.). $n_\alpha^{18,3}$: 1,4656; $n_\beta^{18,7}$: 1,4687; $n_\beta^{18,9}$: 1,4756; $n_\gamma^{18,7}$: 1,4817 (AU., E.).

Äthylester $C_{10}H_{16}O_2 = C_8H_9 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Cyclohexanol-(1)-essigsäure-(1)-äthylester mit Kaliumbisulfat auf 150° (AUWERS, ELLINGER, *A.* **387**, 227). — Kp_{12}: 100°; Kp_{19}: 118° (AU., E.). $D_4^{18,2}$: 0,9839; D_4^{20}: 0,9798 (AU., E.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1360 kcal/Mol (ROTH, *Z. El. Ch.* **17**, 794). $n_\alpha^{18,2}$: 1,4642; $n_\beta^{18,4}$: 1,4691; $n_\beta^{18,3}$: 1,4741; $n_\gamma^{18,1}$: 1,4802 (AU., E.).

Chlorid $C_8H_{11}OCl = C_6H_9 \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Bei der Einw. von Thionylchlorid auf [Cyclohexen-(1)-yl]-essigsäure (DARZENS, ROST, *C. r.* **153**, 774). — Kp_{12}: 90—91°. — Gibt mit Methylmagnesiumjodid in Äther bei —10° 1-Acetonyl-cyclohexen-(1).

Nitril $C_8H_{11}N = C_6H_9 \cdot CH_2 \cdot CN$ *(S. 46)*. Liefert mit Methylmagnesiumjodid in Toluol-Äther-Lösung auf dem Wasserbad 1-Acetonyl-cyclohexen-(1) (HAWORTH, FYFE, *Soc.* **105**, 1670).

2. ***Cyclohexylidenessigsäure*** $C_8H_{12}O_2 = H_2C<\begin{matrix}CH_2—CH_2\\CH_2—CH_2\end{matrix}>C:CH \cdot CO_2H$ *(S. 46)*. *B.* Beim Kochen der beiden stereoisomeren Lactone der Formel $H_2C<\begin{matrix}CH_2 \cdot CH_2\\CH_2 \cdot CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH(CO_2 \cdot C_2H_5)\\CHBr——CO\end{matrix}>O$ (Syst. No. 2619) mit 15%iger Natronlauge oder konz. alkoh. Kalilauge (BEESLEY, INGOLD, THORPE, *Soc.* **107**, 1099). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 92° (B., I., TH.), 91,3° (AUWERS, ELLINGER, *A.* **387**, 234). — Lagert sich in siedender 64%iger Kalilauge quantitativ in [Cyclohexen-(1)-yl]-essigsäure um (B., I., TH.).

Methylester $C_9H_{14}O_2 = C_6H_{10}:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Cyclohexylidenessigsäure und Methyljodid in absol. Äther (AUWERS, ELLINGER, *A.* **387**, 235). — $Kp_{19,5}$: 98,4—99,4°; Kp_{17}: 101,5°. $D_4^{19,1}$: 1,0021; $D_4^{19,3}$: 1,0000. $n_\alpha^{19,3}$: 1,4801; $n_D^{19,3}$: 1,4838; $n_\beta^{19,3}$: 1,4928; $n_\gamma^{19,3}$: 1,5009; $n_\alpha^{19,7}$: 1,4792; $n_D^{19,7}$: 1,4831; $n_\beta^{19,7}$: 1,4919; $n_\gamma^{19,7}$: 1,4996.

Äthylester $C_{10}H_{16}O_2 = C_6H_{10}:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der Cyclohexylidenessigsäure und Äthyljodid in absol. Äther (AUWERS, ELLINGER, *A.* **387**, 235). — Kp_{15}: 108° (AU., E.). $D_4^{16,9}$: 0,9825 (AU., E.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1367 kcal/Mol (ROTH, *Z. El. Ch.* **17**, 794). $n_\alpha^{16,9}$: 1,4772; $n_D^{16,9}$: 1,4808; $n_\beta^{16,9}$: 1,4896; $n_\gamma^{16,9}$: 1,4974 (AU., E.).

3. ***2-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1), Δ^1-Tetrahydro-o-toluylsäure***[1] $C_8H_{12}O_2 = H_2C<\begin{matrix}CH_2 \cdot C(CH_3)\\CH_2——CH_2\end{matrix}>C \cdot CO_2H$ *(S. 47)*. *B.* Beim Kochen von 2-Methyl-cyclohexen-(2)-carbonsäure-(1) mit 15%iger Kalilauge, neben anderen Produkten (PERKIN, *Soc.* **99**, 739). — F: 87—88°.

4. ***2-Methyl-cyclohexen-(2)-carbonsäure-(1), Δ^2-Tetrahydro-o-toluylsäure***[1] $C_8H_{12}O_2 = H_2C<\begin{matrix}CH:C(CH_3)\\CH_2——CH_2\end{matrix}>CH \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht im Gemisch mit 2-Methyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(1)-äthylester und geringen Mengen o-Toluylsäure-äthylester, wenn man das Gemisch der drei stereoisomeren 3-Oxy-hexahydro-o-toluylsäuren mit rauchender Bromwasserstoffsäure behandelt, das entstandene Gemisch stereoisomerer 3-Brom-2-methyl-cyclohexan-carbonsäuren-(1) durch Kochen mit alkoh. Schwefelsäure verestert und das Estergemisch mit Diäthylanilin kocht; die Äthylester verseift man durch methylalkoholische Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur; 2-Methyl-cyclohexen-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester wird langsamer verseift und langsamer gebildet als 2-Methyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(1)-äthylester; hierauf beruht die Trennung der beiden Isomeren (PERKIN, *Soc.* **99**, 732, 737). — Sirup. Kp_{20}: 140—142°. — Liefert mit Brom in Chloroform bei —10° 2.3-Dibrom-2-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1). Wird beim Kochen mit 15%iger Kalilauge zum Teil in 2-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1) umgelagert.

Äthylester $C_{10}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_8 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Liefert bei der Ozonisierung in Chloroform-Lösung 2.7-Dioxo-heptan-carbonsäure-(3)-äthylester(?) (PERKIN, *Soc.* **99**, 738). Beim Umsetzen mit Methylmagnesiumjodid in Äther erhält man o-Menthen-(6)-ol-(8).

5. ***2-Methyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(1), Δ^3-Tetrahydro-o-toluylsäure***[1] $C_8H_{12}O_2 = HC<\begin{matrix}CH \cdot CH(CH_3)\\CH_2——CH_2\end{matrix}>CH \cdot CO_2H$ *(vgl. S. 47, No. 9)*. *B.* s. o. bei 2-Methyl-cyclohexen-(2)-carbonsäure-(1). — Enthielt wahrscheinlich noch Spuren von 2-Methyl-cyclohexen-(2)-carbonsäure-(1) (PERKIN, *Soc.* **99**, 734). Zähes Öl. Kp_{20}: 139°. — Liefert bei aufeinanderfolgender Oxydation mit Ozon und Kaliumpermanganat hochschmelzende Pentantricarbonsäure-(1.3.4).

Äthylester $C_{10}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_8 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(vgl. S. 47)*. *B.* Siehe bei 2-Methyl-cyclohexen-(2)-carbonsäure-(1). — Kp_{100}: 138—139° (PERKIN, *Soc.* **99**, 735). — Liefert mit Methylmagnesiumjodid in Äther o-Menthen-(5)-ol-(8).

[1]) Bezifferung der o-Toluylsäure s. Syst. No. 941.

6. *1-Methyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(2), Δ^5-Tetrahydro-o-toluylsäure*[1] $C_8H_{12}O_2 = H_2C<\frac{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH=CH}>CH\cdot CO_2H$.

a) ***„cis"-1-Methyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(2)*** $C_8H_{12}O_2 = H_2C<\frac{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH=CH}>CH\cdot CO_2H$. *B.* s. u. bei 2-Methyl-cyclohexen-(4)-carbonsäure-(1) (PERKIN, *Soc.* **99**, 747, 752). — Enthielt wahrscheinlich noch geringe Mengen „trans"-Form. Kp_{20}: 145—146°. — Oxydation mit Ozon und Permanganat s. u. bei der „trans-Form".

Äthylester $C_{10}H_{16}O_2 = CH_3\cdot C_6H_8\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. bei 2-Methyl-cyclohexen-(4)-carbonsäure-(1). — Kp_{100}: 143—144° (PERKIN, *Soc.* **99**, 752). — Liefert mit Methylmagnesiumjodid in Äther „cis"-o-Menthen-(3)-ol-(8).

b) ***„trans"-1-Methyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(2)*** $C_8H_{12}O_2 = H_2C<\frac{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH=CH}>CH\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. PERKIN, *Soc.* **99**, 744 Anm. — *B.* s. u. bei 2-Methyl-cyclohexen-(4)-carbonsäure-(1); Trennung von der „cis"-Form durch Ausfrieren und auf Grund der geringeren Bildungsgeschwindigkeit des Äthylesters der „trans"-Form (P., *Soc.* **99**, 749, 752). — Krystallmasse. F: 60—62°. Kp_{50}: 162—163°. Sehr leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Das Gemisch von „cis"- und „trans"-Form gibt bei aufeinanderfolgender Oxydation mit Ozon und Permanganat und Erhitzen des Reaktionsproduktes auf 180—200° β-Methyl-adipinsäure. „trans"-1-Methyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(2) gibt beim Behandeln mit rauchender Bromwasserstoffsäure 5(oder 6)-Brom-2-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1), bei der Einw. von Brom in Chloroform bei −10° 5.6-Dibrom-2-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1).

Äthylester $C_{10}H_{16}O_2 = CH_3\cdot C_6H_8\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. bei 2-Methyl-cyclohexen-(4)-carbonsäure-(1). — Unangenehm riechendes Öl. Kp_{100}: 144—146° (PERKIN, *Soc.* **99**, 750). — Gibt beim Umsetzen mit Methylmagnesiumjodid in Äther „trans"-o-Menthen-(3)-ol-(8).

2.5-Dibrom-1-methyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(2) $C_8H_{10}O_2Br_2 = BrHC<\frac{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH=CH}>CBr\cdot CO_2H$ (sterische Zugehörigkeit unbekannt). *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexadien-(2.4)-carbonsäure-(2) und Brom in Chloroform bei —10° (PERKIN, *Soc.* **99**, 759). — Tafeln (aus Ameisensäure), Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 147—148°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther.

7. *2-Methyl-cyclohexen-(4)-carbonsäure-(1), Δ^4-Tetrahydro-o-toluylsäure*[1] $C_8H_{12}O_2 = HC<\frac{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH-CH_2}>CH\cdot CO_2H$ (*vgl. S. 47*, No. 9). *B.* Der Äthylester entsteht im Gemisch mit o-Toluylsäure-äthylester, 1-Methyl-cyclohexadien-(2.4)-carbonsäure-(2)-äthylester und „cis"- und „trans"-1-Methyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(2)-äthylester, wenn man das Gemisch der stereoisomeren 2-Methyl-cyclohexanol-(5)-carbonsäuren-(1) mit rauchender Bromwasserstoffsäure behandelt, das Reaktionsprodukt durch Erhitzen mit alkoh. Schwefelsäure verestert und das entstandene Estergemisch mit Diäthylanilin kocht; man verseift die Äthylester durch methylalkoholische Kalilauge in der Kälte; 2-Methyl-cyclohexen-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester wird rascher verseift und rascher gebildet als die isomeren Ester; hierauf beruht die Trennung der Isomeren (PERKIN, *Soc.* **99**, 747, 754). — Zäher Sirup. Kp_{12}: 135°; Kp_{20}: 143°; Kp_{100}: 180—181°. — Gibt bei aufeinanderfolgender Oxydation mit Ozon, Kaliumpermanganat und Chromsäure 3-Methyl-butan-tricarbonsäure-(1.2.4). Liefert mit rauchender Bromwasserstoffsäure 4(oder 5)-Brom-2-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1), mit Brom in Chloroform bei —10° 4.5-Dibrom-2-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1).

Äthylester $C_{10}H_{16}O_2 = CH_3\cdot C_6H_8\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (*vgl. S. 47*). *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Kp_{100}: 140° (PERKIN, *Soc.* **99**, 754). — Gibt beim Behandeln mit Methylmagnesiumjodid in Äther o-Menthen-(4)-ol-(8).

8. *3-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1), Δ^1-Tetrahydro-m-toluylsäure*[2] $C_8H_{12}O_2 = H_2C<\frac{CH(CH_3)\cdot CH}{CH_2-CH_2}>C\cdot CO_2H$ (*S. 47*). *Darst.* Aus 1-Brom-3-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester beim Kochen mit Diäthylanilin und Verseifen (HAWORTH, PERKIN, WALLACH, *A.* **379**, 139; *Soc.* **99**, 124); Reinigung über das Calciumsalz (PERKIN, TATTERSALL, *Soc.* **87**, 1095; H., P., W.).

S. 47, Z. 20 v. u. statt „Kp: 150°" lies „Kp_{11}: 150°".

[1]) Bezifferung der o-Toluylsäure s. Syst. No. 941.
[2]) Bezifferung der m-Toluylsäure s. Syst. No. 941.

9. *1-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(3), Δ^3-Tetrahydro-m-toluylsäure* [1] $C_8H_{12}O_2 = H_2C<\begin{matrix}CH_2—CH_2\\C(CH_3):CH\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$.

a) ***Linksdrehende Form, l-1-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(3)*** $C_8H_{12}O_2 = H_2C<\begin{matrix}CH_2—CH_2\\C(CH_3):CH\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Gemisch von dl-1-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(3) und dl-3-Methyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(1), das beim Kochen von 3-Brom-3-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) entsteht, durch wiederholte Behandlung mit l-Menthylamin (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **103**, 2235). — $[\alpha]_D$: —49,7° (in Essigester; c = ca. 5). — Liefert bei aufeinanderfolgendem Behandeln mit Ozon und Permanganat und Kochen des Oxydationsproduktes mit verd. Salpetersäure Adipinsäure.

Methylester $C_9H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_8H_9\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Aufbewahren von l-1-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(3) mit methylalkoholischer Schwefelsäure (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **103**, 2237). — Kp_{100}: 144—147°. — Liefert beim Umsetzen mit Methylmagnesiumjodid in Äther linksdrehendes m-Menthen-(1)-ol-(8).

b) ***Inaktive Form, dl-1-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(3)*** $C_8H_{12}O_2 = H_2C<\begin{matrix}CH_2—CH_2\\C(CH_3):CH\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$ *(S. 47)*. *B.* {Aus 3-Brom-3-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)... (PERKIN, TATTERSALL, *Soc.* **91**, 496)}, neben geringeren Mengen dl-3-Methyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(1) (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **103**, 2228).

10. *3-Methyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(1), Δ^3-Tetrahydro-m-toluylsäure* [1] $C_8H_{12}O_2 = HC<\begin{matrix}C(CH_3)\cdot CH_2\\CH_2—CH_2\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende Form, d-3-Methyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(1)*** $C_8H_{12}O_2 = HC<\begin{matrix}C(CH_3)\cdot CH_2\\CH_2—CH_2\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-3-Methyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(1) über das Brucinsalz (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **103**, 2231, 2236). — Kp_{18}: 138—140°. $[\alpha]_D$: +108° (in Essigester; c = ca. 5).

Äthylester $C_{10}H_{16}O_2 = CH_3\cdot C_8H_9\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von d-3-Methyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(1) mit alkoh. Schwefelsäure (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **103**, 2233). — Liefert in Äther mit Methylmagnesiumjodid linksdrehendes m-Menthen-(6)-ol-(8).

b) ***Linksdrehende Form, l-3-Methyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(1)*** $C_8H_{12}O_2 = HC<\begin{matrix}C(CH_3)\cdot CH_2\\CH_2—CH_2\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-3-Methyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(1) über das l-Menthylaminsalz (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **103**, 2232). — $[\alpha]_D$: —98,6° (in Essigester; c = ca. 5).

Methylester $C_9H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_8H_9\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von l-3-Methyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(1) mit Methanol und Schwefelsäure (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **103**, 2234). — Liefert beim Umsetzen mit Methylmagnesiumjodid in Äther rechtsdrehendes m-Menthen-(6)-ol-(8).

c) ***Inaktive Form, dl-3-Methyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(1)*** $C_8H_{12}O_2 = HC<\begin{matrix}C(CH_3)\cdot CH_2\\CH_2—CH_2\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$ *(S. 47)*. *B.* In geringerer Menge neben dl-1-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(3) beim Erhitzen von 3-Brom-3-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) mit Pyridin (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **103**, 2228). — Liefert bei Einw. von Ozon in sodaalkalischer Lösung und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Kaliumpermanganat bei 0° 5-Oxo-hexan-dicarbonsäure-(1.3).

11. *1-Methyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(3), Δ^6-Tetrahydro-m-toluylsäure* [1] $C_8H_{12}O_2 = H_2C<\begin{matrix}CH_2——CH\\CH(CH_3)\cdot CH_2\end{matrix}>C\cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende Form, d-1-Methyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(3)*** $C_8H_{12}O_2 = H_2C<\begin{matrix}CH_2——CH\\CH(CH_3)\cdot CH_2\end{matrix}>C\cdot CO_2H$. Optische Einheitlichkeit fraglich. — *B.* Durch Spalten der inakt. Form mit Brucin und l-Menthylamin (LUFF, PERKIN, *Soc.* **99**, 523). — F: 62—64°. Läßt sich mit Wasserdampf destillieren. $[\alpha]_D$: +40,1° (in Essigester; c = 2,6). — Liefert mit Brom in Chloroform rechtsdrehende 1.6-Dibrom-3-methyl-cyclohexan-carbon-

[1] Bezifferung der m-Toluylsäure s. Syst. No. 941.

säure-(1). — l-Menthylaminsalz. Krystalle (aus Methyläthylketon). F: 150—152°. $[\alpha]_D$: +5,9° (in Alkohol; c = 3). Leicht löslich in Alkohol, in der Kälte sehr wenig löslich in Essigester und Methyläthylketon.

Äthylester $C_{12}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_8 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der rechtsdrehenden Säure durch Kochen mit alkoh. Schwefelsäure (LUFF, PERKIN, *Soc.* **99**, 523). — Kp_{100}: 150—151°. $[\alpha]_D$: +32,5° (in Essigester; c = 3,1). — Liefert mit Methylmagnesiumjodid in Äther rechtsdrehendes m-Menthen-(3)-ol-(8).

b) ***Linksdrehende Form, l-1-Methyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(3)*** $C_8H_{12}O_2 = H_2C<\frac{CH_2---CH}{CH(CH_3)\cdot CH_2}>C\cdot CO_2H$. Optische Einheitlichkeit fraglich. — *B.* Durch Spalten der inakt. Form mit Brucin und l-Menthylamin (LUFF, PERKIN, *Soc.* **99**, 525). — $[\alpha]_D$: −35,8° (in Essigester; c = 3,7).

Äthylester $C_{10}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_8 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen der linksdrehenden Säure mit alkoh. Schwefelsäure (LUFF, PERKIN, *Soc.* **99**, 525). — Kp_{100}: 148—150°. $[\alpha]_D$: −28,9° (in Essigester; c = 4,1). — Gibt beim Umsetzen mit Methylmagnesiumjodid in Äther linksdrehendes m-Menthen-(3)-ol-(8).

c) ***Inaktive Form, dl-1-Methyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(3)*** $C_8H_{12}O_2 = H_2C<\frac{CH_2---CH}{CH(CH_3)\cdot CH_2}>C\cdot CO_2H$ *(S. 48)*. *B.* Beim Erhitzen von 3-Methyl-cyclohexanol-(6)-carbonsäure-(1) (LUFF, PERKIN, *Soc.* **97**, 2151). Beim Kochen von 1-Methyl-cyclohexen-(4)-carbonsäure-(3) mit 30%iger Kalilauge (P., *Soc.* **97**, 2146). — Tafeln (aus Ameisensäure). F: 60° (L., P.). — Kp_{25}: 155—160° (L., P.). — Gibt beim Behandeln mit rauchender Bromwasserstoffsäure 6-Brom-3-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1), mit Brom in Chloroform inakt. 1.6-Dibrom-3-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) (L., P.). — $Ca(C_8H_{11}O_2)_2 + 5H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (HAWORTH, PERKIN, WALLACH, *A.* **379**, 140; *Soc.* **99**, 125).

Äthylester $C_{10}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_8 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 48)*. Kp_{100}: 146—148° (LUFF, PERKIN, *Soc.* **97**, 2151). — Läßt man in ätherischer Lösung Methylmagnesiumjodid einwirken und zersetzt die Reaktionsflüssigkeit mit Wasser, so erhält man inakt. m-Menthen-(3)-ol-(8); zersetzt man mit verd. Salzsäure, so erhält man inakt. m-Menthadien-(3.8(9)).

12. ***3-Methyl-cyclohexen-(4)-carbonsäure-(1), Δ^4-Tetrahydro-m-toluylsäure***[1]) $C_8H_{12}O_2 = HC<\frac{CH---CH_2}{CH(CH_3)\cdot CH_2}>CH\cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende Form, d-3-Methyl-cyclohexen-(4)-carbonsäure-(1)*** $C_8H_{12}O_2 = HC<\frac{CH---CH_2}{CH(CH_3)\cdot CH_2}>CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch Spalten der inakt. Form mit l-Menthylamin oder Chinin (PERKIN, *Soc.* **97**, 2140). — Kp_{20}: 142—145°. $[\alpha]_D^{15}$: +33,1° (in Essigester; c = 5). — l-Menthylaminsalz. Nadeln (aus Aceton). $[\alpha]_D$: −1,7° (in Alkohol).

Äthylester $C_{10}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_8 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus d-3-Methyl-cyclohexen-(4)-carbonsäure-(1) durch Behandeln mit alkoh. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (PERKIN, *Soc.* **97**, 2140). — Kp_{100}: 140—141°. $[\alpha]_D^{15.5}$: +30,5° (in Essigester; c = 4,8). — Gibt mit Methylmagnesiumjodid in Äther rechtsdrehendes m-Menthen-(5)-ol-(8).

b) ***Linksdrehende Form, l-3-Methyl-cyclohexen-(4)-carbonsäure-(1)*** $C_8H_{12}O_2 = HC<\frac{CH---CH_2}{CH(CH_3)\cdot CH_2}>CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch Spalten der inakt. Form mit l-Menthylamin oder Chinin (PERKIN, *Soc.* **97**, 2142). — Kp_{20}: 142°. $[\alpha]_D^{15}$: −30,9° (in Essigester; c = 5,5).

Äthylester $C_{10}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_8 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Behandeln von l-3-Methyl-cyclohexen-(4)-carbonsäure-(1) mit alkoh. Schwefelsäure (PERKIN, *Soc.* **97**, 2142). — Kp_{100}: 140—142°. $[\alpha]_D^{15}$: −27,4° (in Essigester; c = 5). — Liefert beim Umsetzen mit Methylmagnesiumjodid in Äther linksdrehendes m-Menthen-(5)-ol-(8).

c) ***Inaktive Form, dl-3-Methyl-cyclohexen-(4)-carbonsäure-(1)*** $C_8H_{12}O_2 = HC<\frac{CH---CH_2}{CH(CH_3)\cdot CH_2}>CH\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben geringeren Mengen 1-Methyl-cyclohexen-(4)-carbonsäure-(3), wenn man rohe flüssige 5-Brom-3-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) *(Hptw. S. 19)* durch Erhitzen mit Alkohol und Schwefelsäure verestert, den entstandenen Ester mit Diäthylanilin kocht und das Reaktionsprodukt mit der berechneten Menge alkoh. Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur verseift; die isomeren Säuren werden durch fraktionierte Krystallisation der Calciumsalze getrennt (PERKIN, *Soc.* **97**, 2137). —

[1]) Bezifferung der m-Toluylsäure s. Syst. No. 941.

Unangenehm riechendes, zähes Öl. Kp_{20}: 145°; Kp_{100}: 177—180°. — $Ca(C_8H_{11}O_2)_2 + 5H_2O$. Nadeln. Schwerer löslich in Wasser als das Calciumsalz der 1-Methyl-cyclohexen-(4)-carbonsäure-(3).

Äthylester $C_{10}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_8 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von dl-3-Methyl-cyclohexen-(4)-carbonsäure-(1) mit alkoh. Schwefelsäure (PERKIN, *Soc.* 97, 2139). — Kp_{100}: 141—143°. — Liefert bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid in Äther inaktives m-Menthen-(5)-ol-(8).

13. ***1-Methyl-cyclohexen-(4)-carbonsäure-(3), Δ^5-Tetrahydro-m-toluylsäure***[1] $C_8H_{12}O_2 = H_2C<\begin{matrix}CH=CH\\CH(CH_3)\cdot CH_2\end{matrix}>CH \cdot CO_2H$. *B.* s. S. 27 bei 3-Methyl-cyclohexen-(4)-carbonsäure-(1). — Kp_{20}: 143—146° (PERKIN, *Soc.* 97, 2145). — Lagert sich beim Kochen mit 30%iger Kalilauge zum Teil in dl-1-Methyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(3) um.

Äthylester $C_{10}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_8 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 1-Methyl-cyclohexen-(4)-carbonsäure-(3) mit Alkohol und Schwefelsäure (PERKIN, *Soc.* 97, 2146). — Kp_{100}: 142—144°. — Liefert mit Methylmagnesiumjodid in Äther kleine Mengen m-Menthen-(4)-ol-(8).

14. ***4-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1), Δ^1-Tetrahydro-p-toluylsäure***[2] $C_8H_{12}O_2 = CH_3 \cdot HC<\begin{matrix}CH_2-CH\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>C \cdot CO_2H$. Rechtsdrehende Form *(S. 48)*. *B.* Man erhitzt d-4-Methyl-cyclohexanol-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester mit Phosphortrichlorid, destilliert das Reaktionsprodukt unter 100 mm Druck und verseift den entstandenen ungesättigten Äthylester durch Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge (CHOU, PERKIN, *Soc.* 99, 533). — Mikroskopische Prismen (aus Wasser). F: 136—137°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Sehr wenig löslich in Wasser. $[\alpha]_D$: +150,1° (in Essigester; c = 5). — Gibt beim Hydrieren in Gegenwart von kolloidalem Palladium feste und flüssige 4-Methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1). Liefert mit rauchender Bromwasserstoffsäure rechtsdrehende 2-Brom-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1), mit Brom in Chloroform rechtsdrehende 1.2-Dibrom-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1).

Äthylester $C_{10}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_8 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 48)*. Kp_{100}: 151—152° (CHOU, PERKIN, *Soc.* 99, 534). D_4^{20}: 0,9757. n_D^{20}: 1,4688. $[\alpha]_D$: +122,3° (in Essigester; c = 4,8). — Liefert mit Methylmagnesiumjodid in Äther rechtsdrehendes p-Menthen-(3)-ol-(8).

15. ***a-Cyclopentyliden-propionsäure*** $C_8H_{12}O_2 = \begin{matrix}H_2C-CH_2\\|\\H_2C-CH_2\end{matrix}>C:C(CH_3) \cdot CO_2H$ *(S. 49)*.

S. 50, Z. 1 v. o. statt „Bd. VI" lies „Bd. V".

16. ***Carbonsäure $C_8H_{12}O_2$ von unbekannter Konstitution.*** *B.* Bei der Einw. von heißer alkalischer Permanganat-Lösung auf Isosantenon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 61) oder von Natriumhypobromit-Lösung auf Isosantenon oder Dibromisosantenon (RIMINI, *C.* 1913 II, 1392; *G.* 43 II, 528). — Krystalle (aus Wasser). F: 39°. Schwer löslich in Wasser. Ist flüchtig mit Wasserdampf. — Wird durch Permanganat nicht verändert. Riecht nach Valeriansäure. — $AgC_8H_{11}O_2$. Sehr wenig löslich in Wasser.

4. Carbonsäuren $C_9H_{14}O_2$.

1. ***Cycloheptylidenessigsäure, Suberylidenessigsäure,*** „Suberenessigsäure" $C_9H_{14}O_2 = \begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\\|\\H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>C:CH \cdot CO_2H$ *(S. 50)*. Das Präparat von WALLACH, VAN BEECK-VOLLENHOVEN (*A.* 314, 157) und WALLACH (*A.* 345, 147) war nach AUWERS, ELLINGER (*A.* 387, 217) nicht einheitlich.

2. ***Cyclohexen-(1)-[a-propionsäure]-(1), a-[Cyclohexen-(1)-yl]-propionsäure*** $C_9H_{14}O_2 = H_2C<\begin{matrix}CH_2-CH\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>C \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ *(S. 51)*. Kp_{22}: 152,7° (AUWERS, ELLINGER, *A.* 387, 230). $D_4^{21,6}$: 1,0093. $n_\alpha^{20,3}$: 1,4724; $n_D^{20,3}$: 1,4753; $n_\beta^{20,3}$: 1,4825; $n_\gamma^{20,3}$: 1,4887.

[1] Bezifferung der m-Toluylsäure s. Syst. No. 941.
[2] Bezifferung der p-Toluylsäure s. Syst. No. 941.

Methylester $C_{10}H_{16}O_2 = C_6H_9 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Cyclohexanol-(1)-[α-propionsäure]-(1)-methylester mit $KHSO_4$ auf 150° (AUWERS, ELLINGER, *A.* **387**, 229). — Kp_{12}: 108—108,5°. $D_4^{18,2}$: 0,9857. $n_\alpha^{18,3}$: 1,4637; $n_D^{18,3}$: 1,4665; $n_\beta^{18,3}$: 1,4732; $n_\gamma^{18,3}$: 1,4789.

Äthylester $C_{11}H_{18}O_2 = C_6H_9 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 51)*. Kp_{12}: 115,7—116,1° (AUWERS, ELLINGER, *A.* **387**, 229). $D_4^{17,6}$: 0,9682. $n_\alpha^{17,5}$: 1,4620; $n_D^{17,5}$: 1,4646; $n_\beta^{17,5}$: 1,4715; $n_\gamma^{17,5}$: 1,4768.

3. ***α-Cyclohexyliden-propionsäure*** $C_9H_{14}O_2 = H_2C<\begin{matrix}CH_2 \cdot CH_2\\CH_2 \cdot CH_2\end{matrix}>C:C(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von Cyclohexanol-(1)-[α-propionsäure]-(1) mit 1,2 Tln. Essigsäureanhydrid auf 170° (AUWERS, ELLINGER, *A.* **387**, 230). — Nadeln (aus Alkohol und Wasser). F: 79°. Ist mit Wasserdampf flüchtig.

4. ***1-Methyl-cyclohexen-(1 oder 2)-essigsäure-(2), [2-Methyl-cyclohexen-(1 oder 6)-yl]-essigsäure*** $C_9H_{14}O_2 = H_2C<\begin{matrix}CH_2 \cdot C(CH_3)\\CH_2 \text{——} CH_2\end{matrix}>C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ oder $H_2C<\begin{matrix}CH_2 \cdot CH(CH_3)\\CH_2 \text{——} CH\end{matrix}>C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ [1]) (*S. 51*, No. 3). *B.* Man erhitzt 1-Methyl-cyclohexanol-(2)-essigsäure-(2)-äthylester mit Kaliumbisulfat (AUWERS, ELLINGER, *A.* **387**, 230) oder mit Phosphorpentoxyd in Benzol (DARZENS, ROST, *C. r.* **153**, 774) und verseift den entstandenen ungesättigten Äthylester. — Kp_{28}: 151°; $D_4^{15,1}$: 1,0283; $n_\alpha^{15,8}$: 1,4790; $n_D^{15,8}$: 1,4817 (AU., E.).

Äthylester $C_{11}H_{18}O_2 = CH_2 \cdot C_6H_8 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Kp_{14}: 121—127° (AUWERS, ELLINGER, *A.* **387**, 230). $D_4^{17,6}$: 0,9481. $n_\alpha^{16,4}$: 1,4513; $n_D^{16,4}$: 1,4539; $n_\gamma^{16,4}$: 1,4664.

Chlorid $C_9H_{13}OCl = CH_2 \cdot C_6H_8 \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Bei der Einw. von Thionylchlorid auf 1-Methyl-cyclohexen-(1 oder 2)-essigsäure-(2) (DARZENS, ROST, *C. r.* **153**, 774). — Kp_{12}: 104—105°. — Liefert mit Methylmagnesiumjodid bei —10° 1-Methyl-2-acetonyl-cyclohexen-(1 oder 2).

5. ***2-Methyl-cyclohexylidenessigsäure*** $C_9H_{14}O_2 = H_2C<\begin{matrix}CH_2 \cdot CH(CH_3)\\CH_2 \text{——} CH_2\end{matrix}>C:CH \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Methyl-cyclohexanol-(2)-essigsäure-(2) mit Essigsäureanhydrid (AUWERS, ELLINGER, *A.* **387**, 235). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 68°. Ist flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, sehr wenig in Wasser.

Methylester $C_{10}H_{16}O_2 = CH_2 \cdot C_6H_8 : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln des Silbersalzes der Säure mit Methyljodid (AUWERS, ELLINGER, *A.* **387**, 236). — Kp_{15}: 119,9°. $D_4^{17,1}$: 0,9744. $n_\alpha^{14,8}$: 1,4768; $n_D^{14,8}$: 1,4807; $n_\beta^{14,8}$: 1,4899; $n_\gamma^{14,8}$: 1,4980.

Äthylester $C_{11}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_8 : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man behandelt das Silbersalz der Säure mit Äthyljodid (AUWERS, ELLINGER, *A.* **387**, 236). — Kp_{12}: 128,2°. $D_4^{16,1}$: 0,9577. $n_\alpha^{14,9}$: 1,4752; $n_D^{14,8}$: 1,4791; $n_\beta^{14,8}$: 1,4882; $n_\gamma^{14,9}$: 1,4964.

6. ***1-Methyl-cyclohexen-(2 und 3)-essigsäure-(3), [3-Methyl-cyclohexen-(1 und 6)-yl]-essigsäure*** $C_9H_{14}O_2 = H_2C<\begin{matrix}CH(CH_3) \cdot CH\\CH_2 \text{——} CH_2\end{matrix}>C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ und $H_2C<\begin{matrix}CH(CH_3) \cdot CH_2\\CH_2 \text{——} CH\end{matrix}>C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

a) ***Derivate von rechtsdrehender 1-Methyl-cyclohexen-(2 und 3)-essigsäure-(3)*** $C_9H_{14}O_2 = H_2C<\begin{matrix}CH(CH_3) \cdot CH\\CH_2 \text{——} CH_2\end{matrix}>C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ und $H_2C<\begin{matrix}CH(CH_3) \cdot CH_2\\CH_2 \text{——} CH\end{matrix}>C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Amid $C_9H_{15}ON = CH_2 \cdot C_6H_8 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ *(vgl. S. 51 unter No. 4)*. *B.* In geringer Menge neben linksdrehender [3-Methyl-cyclohexyliden]-cyanessigsäure und deren Äthylester bei der Umsetzung von rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) mit Natriumcyanessigester in heißem Alkohol (HAWORTH, FYFE, *Soc.* **105**, 1665). — Nadeln (aus Essigester + Petroläther). F: 150°. $[\alpha]_D$: +90,0° (in Aceton; p = 0,75).

[1]) Zur Konstitution und zur Einheitlichkeit dieser Verbindung vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] v. BRAUN, MÜNCH, *A.* **465**, 56, 68.

Nitril $C_9H_{13}N = CH_3 \cdot C_6H_8 \cdot CH_2 \cdot CN$ *(vgl. S. 51)*. *B.* Bei der Destillation von linksdrehender [3-Methyl-cyclohexyliden]-cyanessigsäure unter 90 mm Druck (HAWORTH, FYFE, *Soc.* 105, 1664). — Unangenehm riechendes Öl. Kp_{90}: 151°. D: 0,930. n_D: 1,476. $[\alpha]_D$: +69,4° (in Aceton; p = 3,5). — Liefert beim Umsetzen mit Methylmagnesiumjodid in Äther rechtsdrehendes 1-Methyl-3-acetonyl-cyclohexen-(2) und rechtsdrehendes 1-Methyl-3-acetonyl-cyclohexen-(3).

b) ***Inaktive***[1] ***1-Methyl-cyclohexen-(2 oder 3)-essigsäure-(3)*** $C_9H_{14}O_2 = H_2C<\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CH\\ CH_2\text{——}CH_2\end{matrix}>C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ oder $H_2C<\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CH_2\\ CH_2\text{——}CH\end{matrix}>C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ bezw. Gemisch beider. *B.* Man behandelt 1-Methyl-cyclohexanol-(3)-essigsäure-(3)-äthylester mit Phosphorpentoxyd in Benzol und verseift den entstandenen ungesättigten Äthylester (DARZENS, ROST, *C. r.* 153, 774). Neben 3-Methyl-cyclohexylidenessigsäure beim Erhitzen von 1-Methyl-cyclohexanol-(3)-essigsäure-(3) mit Acetanhydrid (AUWERS, ELLINGER, *A.* 387, 232, 237). Das Nitril entsteht bei der Destillation von inakt. [3-Methyl-cyclohexyliden]-cyanessigsäure unter 90 mm Druck; das Nitril führt man durch Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure in den Äthylester über und verseift diesen mit methylalkoholischer Kalilauge (HARDING, HAWORTH, *Soc.* 97, 495). — F: ca. 25° (H., H.), 32° (D., R.). Kp_{14}: 138° (AU., E., *A.* 387, 234), 149° (H., H.). $D_4^{15,5}$: 1,0274 (AU., E.). $n_\alpha^{15,4}$: 1,4794; $n_D^{15,4}$: 1,4824; $n_\beta^{15,4}$: 1,4895; $n_\gamma^{15,4}$: 1,4952 (AU., E.).

Methylester $C_{10}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_8 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure durch Behandeln mit Methyljodid (AUWERS, ELLINGER, *A.* 387, 232). — Kp_{13}: 101,3°. $D_4^{17,7}$: 0,9676. $n_\alpha^{15,7}$: 1,4552; $n_D^{15,7}$: 1,4582; $n_\gamma^{15,7}$: 1,4707.

Äthylester $C_{11}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_8 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure durch Behandeln mit Äthyljodid (AUWERS, ELLINGER, *A.* 387, 232). S. auch oben bei der Säure. — Kp_{13}: 109,8°. $D_4^{17,8}$: 0,9490. $n_\alpha^{15,8}$: 1,4533; $n_D^{15,8}$: 1,4559; $n_\beta^{15,8}$: 1,4624; $n_\gamma^{15,8}$: 1,4684.

Chlorid $C_9H_{13}OCl = CH_3 \cdot C_6H_8 \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Bei der Einw. von Thionylchlorid auf die Säure (DARZENS, ROST, *C. r.* 153, 774). — Kp_6: 82—84°. — Liefert mit Methylmagnesiumjodid bei —10° 1-Methyl-3-acetonyl-cyclohexen-(2 oder 3).

Amid $C_9H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_8 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen des Nitrils mit Alkali (HARDING, HAWORTH, *Soc.* 97, 496). — Silberglänzende Tafeln (aus Äther). F: 150°.

Nitril $C_9H_{13}N = CH_3 \cdot C_6H_8 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* s. oben bei der Säure. — Kp_{90}: 152° (HARDING, HAWORTH, *Soc.* 97, 495).

7. ***3-Methyl-cyclohexylidenessigsäure*** $C_9H_{14}O_2 = H_2C<\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CH_2\\ CH_2\text{——}CH_2\end{matrix}>C:CH \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Methyl-cyclohexanol-(3)-essigsäure-(3) mit Essigsäureanhydrid auf 180°, neben geringen Mengen 1-Methyl-cyclohexen-(2 oder 3)-essigsäure-(3) (AUWERS, ELLINGER, *A.* 387, 237). — Wurde nicht rein erhalten.

Methylester $C_{10}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_9:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure durch Behandeln mit Methyljodid (AUWERS, ELLINGER, *A.* 387, 237). — Kp_{13}: 117°; Kp_{14}: 118,6°. $D_4^{17,6}$: 0,9734. $n_\alpha^{15,6}$: 1,4753; $n_D^{15,6}$: 1,4793; $n_\beta^{15,6}$: 1,4885; $n_\gamma^{15,6}$: 1,4967.

Äthylester $C_{11}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_9:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure durch Behandeln mit Äthyljodid (AUWERS, ELLINGER, *A.* 387, 238). — Kp_{13}: 131,4°. $D_4^{16,4}$: 0,9560. n_α^{15}: 1,4735; n_D^{15}: 1,4773; n_β^{15}: 1,4862; n_γ^{15}: 1,4946.

8. ***1-Methyl-cyclohexen-(3)-essigsäure-(4), [4-Methyl-cyclohexen-(1)-yl-]-essigsäure*** $C_9H_{14}O_2 = CH_3 \cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\text{—}CH\end{matrix}>C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. **Inaktive Form** *(S. 52)*. F: 42° (AUWERS, ELLINGER, *A.* 387, 239), 41—42° (DARZENS, ROST, *C. r.* 153, 774). — Hydrierung: WALLACH, *A.* 381, 94.

Methylester $C_{10}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_8 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure durch Umsetzen mit Methyljodid (AUWERS, ELLINGER, *A.* 387, 239). — Kp_{13}: 97,5—97,7° (AU., E., *A.* 387, 234). $D_4^{17,7}$: 0,9608 (AU., E.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1362 kcal/Mol (ROTH, *Z. El. Ch.* 17, 794). $n_\alpha^{15,9}$: 1,4513; $n_D^{15,9}$: 1,4540; $n_\beta^{15,9}$: 1,4615; $n_\gamma^{15,9}$: 1,4665 (AU., E.).

Chlorid $C_9H_{13}OCl = CH_3 \cdot C_6H_8 \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Durch Behandeln der Säure mit Thionylchlorid (DARZENS, ROST, *C. r.* 153, 774). — Kp_3: 109—110°.

[1]) Das oben aufgeführte Präparat von AUWERS, ELLINGER ist nach AUWERS (Priv.-Mitt.) optisch-inaktiv. Das gleiche gilt sehr wahrscheinlich für das Präparat von DARZENS, ROST.

9. ***4-Methyl-cyclohexylidenessigsäure*** $C_9H_{14}O_2$ = $CH_3 \cdot HC<\begin{matrix}CH_2 \cdot CH_3\\ CH_2 \cdot CH_2\end{matrix}>C:CH \cdot CO_2H$. Zur Stereochemie vgl. PERKIN, POPE, *Soc.* **99**, 1510.

a) ***Rechtsdrehende 4-Methyl-cyclohexylidenessigsäure*** $C_9H_{14}O_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_9:CH \cdot CO_2H$ *(S. 52)*. $[\alpha]_D^{18}$: +81,1° (in Alkohol; c = 0,9) (PERKIN, POPE, *Soc.* **99**, 1525). — Gibt beim Hydrieren in Gegenwart von kolloidalem Palladium 4-Methyl-cyclohexylessigsäure (PE., PO., *Soc.* **99**, 1512). Liefert beim Behandeln mit rauchender Bromwasserstoffsäure 4-Brom-1-methyl-cyclohexan-essigsäure-(4), bei der Einw. von Brom in Chloroform bei —10° α- und β-d-4-Brom-1-methyl-cyclohexan-bromessigsäure-(4) (PE., PO., *Soc.* **99**, 1514, 1519).

d-4-Methyl-cyclohexylidenbromessigsäure $C_9H_{13}O_2Br = CH_3 \cdot C_6H_9:CBr \cdot CO_2H$. Die konfigurative Zugehörigkeit zu rechtsdrehender 4-Methyl-cyclohexylidenessigsäure ist unsicher. — *B.* Man kocht β-d-4-Brom-1-methyl-cyclohexan-bromessigsäure-(4) mit 50%iger Kalilauge (PERKIN, POPE, *Soc.* **99**, 1525). — $[\alpha]_{546}$: +12,8°.

b) ***Linksdrehende 4-Methyl-cyclohexylidenessigsäure*** $C_9H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_9:CH \cdot CO_2H$ *(S. 52)*. Liefert beim Hydrieren in Gegenwart von kolloidalem Palladium 4-Methyl-cyclohexylessigsäure (PERKIN, POPE, *Soc.* **99**, 1512). Gibt beim Behandeln mit rauchender Bromwasserstoffsäure 4-Brom-1-methyl-cyclohexan-essigsäure-(4), bei der Einw. von Brom in Chloroform α- und β-l-4-Brom-1-methyl-cyclohexan-bromessigsäure-(4) (PE., PO., *Soc.* **99**, 1514, 1519). Liefert beim Erhitzen mit wäßr.-alkoh. Schwefelsäure inakt. 1-Methyl-cyclohexen-(3)-essigsäure-(4)-äthylester.

l-4-Methyl-cyclohexylidenbromessigsäure $C_9H_{13}O_2Br = CH_3 \cdot C_6H_9:CBr \cdot CO_2H$. Die konfigurative Zugehörigkeit zu linksdrehender 4-Methyl-cyclohexylidenessigsäure ist unsicher. — *B.* Beim Kochen von β-l-4-Brom-1-methyl-cyclohexan-bromessigsäure-(4) mit 50%iger Kalilauge (PERKIN, POPE, *Soc.* **99**, 1524). — Krystalle. F: ca. 50°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_{546}^{19}$: —12,4°; $[\alpha]_D^{19}$: —10,4° (in Alkohol; c = 1,6). — Gibt beim Behandeln mit Chlor in Eisessig bei —5° im Dunkeln linksdrehende 4-Chlor-1-methyl-cyclohexan-chlorbromessigsäure-(4).

c) ***Inaktive 4-Methyl-cyclohexylidenessigsäure*** $C_9H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_9:CH \cdot CO_2H$ *(S. 53)*. Liefert beim Hydrieren in Gegenwart von kolloidalem Palladium 4-Methyl-cyclohexylessigsäure (PERKIN, POPE, *Soc.* **99**, 1512; WALLACH, *A.* **381**, 94). Gibt beim Behandeln mit rauchender Bromwasserstoffsäure 4-Brom-1-methyl-cyclohexan-essigsäure-(4), bei der Einw. von Brom in Chloroform α- und β-dl-4-Brom-1-methyl-cyclohexan-bromessigsäure-(4) (PE., PO., *Soc.* **99**, 1513, 1517).

Methylester $C_{10}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_9:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure durch Behandeln mit Methyljodid (AUWERS, ELLINGER, *A.* **387**, 239). Kp_{15}: 113,8° (AU., E.). $D_4^{17,6}$: 0,9696 (AU., E.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1374 kcal/Mol (ROTH, *Z. El. Ch.* **17**, 794). $n_\alpha^{16,9}$: 1,4720; $n_D^{16,9}$: 1,4758; $n_\beta^{16,9}$: 1,4851; $n_\gamma^{16,9}$: 1,4933 (AU., E.).

Äthylester $C_{11}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_9:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 53)*. *B.* Durch Einw. von Äthyljodid auf das Silbersalz der Säure (AUWERS, ELLINGER, *A.* **387**, 239). — Kp_{14}: 127,5°. $D_4^{17,1}$: 0,9942. n_α^{17}: 1,4701; $n_D^{17,0}$: 1,4738; n_β^{17}: 1,4831; n_γ^{17}: 1,4913.

10. ***1.4-Dimethyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(2)*** $C_9H_{14}O_2$ = $CH_3 \cdot HC<\begin{matrix}CH(CO_2H) \cdot CH\\ CH_2 \text{——} CH_2\end{matrix}>C \cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von 1.4-Dimethyl-cyclohexadien-(1.3)-carbonsäure-(2) mit Natrium in siedendem Amylalkohol (v. AUWERS, HINTERSEBER, *B.* **48**, 1370). — Prismen oder Rhomboeder (aus Petroläther). F: 71°. Kp: ca. 244°; Kp_{14-15}: 136—138°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Oxydation mit sodaalkalischer Permanganat-Lösung eine Oxocarbonsäure $C_9H_{14}O_3$(?) [vielleicht β-Methyl-δ-acetyl-n-valeriansäure], die als p-Nitro-phenylhydrazon (F: 194—195°) isoliert wurde.

Methylester $C_{10}H_{16}O_2 = (CH_3)_2C_6H_7 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz der Säure (v. AUWERS, HINTERSEBER, *B.* **48**, 1371). — Fruchtartig riechendes Öl. Kp: 200°; Kp_{12}: 77,5—79,5°; Kp_{15}: 84—86°. D_4^{19}: 0,969—0,971. n_D^{19}: 1,458—1,459. Brechungsindices für andere Wellenlängen: v. AU., H.

11. ***Cyclopenten-(1)-[α-isobuttersäure]-(1), α-[Cyclopenten-(1)-yl]-isobuttersäure*** $C_9H_{14}O_2 = \begin{matrix}H_2C\text{—}CH\\ H_2C \cdot CH_2\end{matrix}>C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ *(S. 54)*. Aus dem (nicht isolierten) Äthylester erhält man durch Hydrieren in Alkohol in Gegenwart von kolloidalem Palladium

und Verseifen des entstandenen gesättigten Esters α-Cyclopentyl-isobuttersäure (HINTIKKA, *C.* **1919** I, 840).

Amid $C_9H_{15}ON = C_5H_7 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. F: 136—137° (HINTIKKA, *C.* **1919** I, 840).

12. *3-Isopropyliden-cyclopentan-carbonsäure-(1) (?)* $C_9H_{14}O_2 = (CH_3)_2C{:}C \cdot CH_2 \cdot H_2C \cdot CH_2 \rangle CH \cdot CO_2H$(?). Zur Konstitution vgl. HINTIKKA, *C.* **1919** I, 839. — *B.* Bei der Destillation der höherschmelzenden inakt. Camphencamphersäure (Syst. No. 964) unter Atmosphärendruck (ASCHAN, *A.* **383**, 65). — Kp_6: 132,5—133,5° (A.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (A.). — Gibt beim Hydrieren in Gegenwart von kolloidalem Palladium und Platin anscheinend „Dihydrocamphoceensäure b" (S. 13) (H.). — Salze: ASCHAN, *A.* **383**, 66. — Ammoniumsalz. Blätter. Schwer löslich. — Silbersalz. Käsig, weiß. — Calciumsalz. Schwer löslich. — Bariumsalz. Krystalldrusen. Leicht löslich.

13. *1.2.2-Trimethyl-cyclopenten-(3)-carbonsäure-(1), Camphonensäure* $C_9H_{14}O_2 = HC \cdot C(CH_3)_2 \cdot HC{=}CH_2 \rangle C(CH_3) \cdot CO_2H$. *(S. 55). B.* Bei längerem Erhitzen des neutralen Natriumsalzes der akt. 4-Brom-isocamphersäure vom Schmelzpunkt 232° in wäßr. Lösung, neben 4-Oxy-isocamphersäure (BREDT, *A.* **395**, 59; *J. pr.* [2] **87**, 9). (Durch Destillation von Dehydrocamphersäure .... *B.* **35**, 1287); BR., *J. pr.* [2] **87**, 6; *A.* **395**, 52). Entsteht neben Camphononolacton (Syst. No. 2460) bei der trocknen Destillation der Acetylierungsprodukte der höherschmelzenden Camphonolsäure (BR., *J. pr.* [2] **87**, 11 Anm. 2). — Federförmige Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 155—156° (BR., *J. pr.* [2] **87**, 8; *A.* **395**, 52). Ist mit Wasserdampf flüchtig. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat oder Salpetersäure linksdrehende Camphoronsäure (BR., *J. pr.* [2] **87**, 10). — $Ca(C_9H_{13}O_2)_2 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Ist in kaltem Wasser leichter löslich als in heißem (BR., *J. pr.* [2] **87**, 8, 10).

14. *1.2.3-Trimethyl-cyclopenten-(2)-carbonsäure-(1), Laurolensäure, Lauronolsäure* $C_9H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C{:}C(CH_3) \cdot H_2C{-}CH_2 \rangle C(CH_3) \cdot CO_2H$.

a) *Rechtsdrehende Laurolensäure* $C_9H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_5H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 56). B.* Neben Camphononolacton (Syst. No. 2460) und anderen Produkten beim Kochen von 3-Brom-1.2.2-trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) mit Sodalösung (BREDT, AMANN, *J. pr.* [2] **87**, 14). Neben Camphansäure (Syst. No. 2619) beim Kochen von Chlorcamphersäureanhydrid (Syst. No. 2476) mit Sodalösung (B., A.). Bei der Destillation von Camphansäure entsteht Laurolensäure in besserer Ausbeute, wenn man im Kohlendioxyd-Strom bei 40—50 mm Druck arbeitet (B., A.). Der Methylester entsteht neben dem Methylester einer x.x.x-Trimethyl-cyclopenten-(x)-carbonsäure-(x) und anderen Verbindungen bei der Einw. von Natriumnitrit-Lösung auf das Hydrochlorid des Isoaminocamphonansäuremethylesters (Syst. No. 1884) in Gegenwart einer Spur Salzsäure (NOYES, SKINNER, *Am. Soc.* **39**, 2692, 2700). — Krystallrosetten. F: 13° (EYKMAN, vgl. N., BURKE, *Am. Soc.* **34**, 175 Anm. 3), 5,5—10° (B., A., *J. pr.* [2] **87**, 19), 6,5—8° (N., B.). $Kp_{0,5-1}$: 104° (N., B., *Am. Soc.* **34**, 178); Kp_{14}: 135° (B., A.); Kp_{17}: 139—140° (N., SK., *Am. Soc.* **39**, 2715); Kp_{99-100}: 184°; Kp: 230—235° (N., B.). D_4^{20}: 1,014—1,016 (B., A., *J. pr.* [2] **87**, 25); D_4^{20}: 1,0249; D_4^{25}: 1,0133 (N., B.). n_C^{25}: 1,4769; n_D^{25}: 1,4792; n_β^{25}: 1,4865; n_γ^{25}: 1,4930 (N., SK., *Am. Soc.* **39**, 2715; vgl. N., B.). $[\alpha]_D^{21}$: +195,2° (Präparat aus Chlorcamphersäureanhydrid); reine aus Camphansäure dargestellte Laurolensäure zeigt (im Gegensatz zu der Angabe von TIEMANN, TIGGES, *B.* **33**, 2946) den konstanten Wert $[\alpha]_D^{20}$: +185,5° (B., A.); $[\alpha]_D$ zwischen 6° (+199,0°) und 28° (+187,1°): N., B.; $[\alpha]_D^{25}$: +152° (in absol. Alkohol; c = 4,5) (N., SK.). Dissoziationskonstante k: $1{,}36 \times 10^{-6}$ (N., B.). — Laurolensäure gibt in Ligroin-Lösung mit Jodwasserstoff ein Additionsprodukt, das bei der Reduktion mit Zinkstaub und absol. Alkohol rechtsdrehende Laurolansäure (S. 13) liefert (NOYES, BURKE, *Am. Soc.* **34**, 180). Bei der trocknen Destillation des Calciumsalzes mit Natronkalk (N., B.) oder beim Erhitzen der freien Laurolensäure mit Zinkchlorid (N., B.; N., SKINNER, *Am. Soc.* **39**, 2715) erhält man linksdrehendes Laurolen (Ergw. Bd. V, S. 37).

Amid $C_9H_{15}ON = (CH_3)_2C_5H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 56).* F: 72° (NOYES, BURKE, *Am. Soc.* **34**, 180). $[\alpha]_D^{25}$: +94,6° (in Ligroin; c = 1). — Wird beim Erhitzen mit 10%iger Natronlauge nicht verseift.

b) *Inaktive Laurolensäure* $C_9H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_5H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Neben inakt. Camphansäure bei der Einw. von Soda auf inakt. Bromcamphersäureanhydrid (Syst. No. 2476) (NOYES, BURKE, *Am. Soc.* **34**, 181). — F: 5—8,5°. Kp_{100}: 192°. D_4^{25}: 1,0318. n_D: 1,4766; Brechungsindices für andere Wellenlängen: N., B. — $Ca(C_9H_{13}O_2)_2 + H_2O$ Krystalle.

15. ***1.1.2-Trimethyl-cyclopenten-(2)-carbonsäure-(3), Isolauronolsäure, β-Campholytsäure*** $C_9H_{14}O_2 = \begin{matrix} H_2C\text{—}CH_2 \\ (CH_3)_2C\cdot C(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!C\cdot CO_2H$ *(S. 56).* Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $8{,}0\times10^{-6}$ (Noyes, Potter, *Am. Soc.* 34, 1075).

16. ***1.1.5-Trimethyl-cyclopenten-(2)-carbonsäure-(2)*** („Δ^5-Campholytsäure") $C_9H_{14}O_2 = \begin{matrix} HC:C(CO_2H) \\ H_2C\cdot CH(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)_2$ *(S. 59).* F: 91° (Noyes, Potter, *Am. Soc.* 34, 1080). Bei 25° löst sich 1 Tl. in ca. 5000 Tln. Wasser.

17. ***1.1.2-Trimethyl-cyclopenten-(2)-carbonsäure-(5), α-Campholytsäure*** $C_9H_{14}O_2 = \begin{matrix} HC=C(CH_3) \\ H_2C\cdot CH(CO_2H) \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)_2$ *(S. 60).*

a) ***Rechtsdrehende α-Campholytsäure*** $C_9H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_5H_4\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht als Hauptprodukt neben linksdrehender Oxydihydro-α-campholytsäure vom Schmelzpunkt 132° (Syst. No. 1053) und l-Campholytolacton (Syst. No. 2460) bei der Einw. von Natriumnitrit auf das Hydrochlorid der linksdrehenden Isoaminodihydro-α-campholytsäure (Syst. No. 1884) in wäßr. Lösung (Noyes, Nickell, *Am. Soc.* 36, 125; vgl. N., Knight, *Am. Soc.* 32, 1672). — Ist mit Wasserdampf flüchtig. D_4^{25}: 1,006. $[\alpha]_D^{25}$: +66,35°.

b) ***Linksdrehende α-Campholytsäure*** $C_9H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_5H_4\cdot CO_2H$ *(S. 60).* *B.* Bei der Einw. von Natriumbicarbonat-Lösung auf das Hydrojodid der linksdrehenden α-Campholytsäure (S. 14), neben rechtsdrehender Oxydihydro-α-campholytsäure vom Schmelzpunkt 132° (Syst. No. 1053) und d-Campholytolacton (Syst. No. 2460) (Noyes, Potter, *Am. Soc.* 34, 1077). — Ist mit Wasserdampf flüchtig. $[\alpha]_D^{25}$: —74,2° (in Petroläther; c = 2,1). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $9{,}8\times10^{-6}$. — Gibt beim Einleiten von Jodwasserstoff in die Petroläther-Lösung ein rechtsdrehendes Hydrojodid (S. 14).

c) ***Inaktive α-Campholytsäure*** $C_9H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_5H_4\cdot CO_2H$ *(S. 60).* Krystalle (aus Petroläther). F: 40,5° (Noyes, Nickell, *Am. Soc.* 36, 126).

d) ***Derivat einer α-Campholytsäure(?) von unbekanntem optischem Verhalten*** $C_9H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_5H_4\cdot CO_2H$(?).

Nitril $C_9H_{13}N = (CH_3)_2C_5H_4\cdot CN$(?) *(vgl. S. 61).* *B.* Entsteht neben α-Camphernitrilsäurechlorid bei Einw. von Phosphorpentachlorid auf α-Isonitroso-d-campher in Äther und Destillation des Reaktionsproduktes unter vermindertem Druck (Borsche, Sander, *B.* 48, 119; B., Priv.-Mitt.). — Kp_{15}: 90°.

18. ***1.3.3-Trimethyl-cyclopenten-(4)-carbonsäure-(1), Isofencholauronolsäure*** $C_9H_{14}O_2 = \begin{matrix} HC=CH \\ (CH_3)_2C\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen der inakt. 2-Brom-1.1.4-trimethyl-cyclopentan-dicarbonsäuren-(2.4) mit Sodalösung oder Barytwasser auf dem Wasserbad, neben anderen Produkten (Aschan, *A.* 387, 63, 66, 68). — Nadeln. F: 44—45°. Ist flüchtig mit Wasserdampf. — Nimmt in Chloroform-Lösung 2 Atome Brom auf. Ist sehr empfindlich gegen Mineralsäuren. — $Ca(C_9H_{13}O_2)_2$. Glänzende Schuppen.

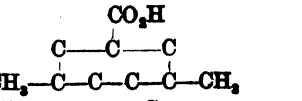
19. ***α.α.α-Trimethyl-cyclopenten-(x)-carbonsäure-(x)*** $C_9H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_5H_4\cdot CO_2H$. *B.* Der Methylester entsteht neben Lauronolsäuremethylester bei der Einw. von Natriumnitrit-Lösung auf das Hydrochlorid des Isoaminocamphonansäuremethylesters (Syst. No. 1884) in Gegenwart einer Spur Salzsäure; man verseift den Methylester mit Natronlauge (Noyes, Skinner, *Am. Soc.* 39, 2702). — Kp_{14}: 135°. D_4^{20}: 1,0132; D_4^{25}: 1,0088. n_C^{20}: 1,4726; n_D^{20}: 1,4756; n_F^{20}: 1,4828; n_Y^{20}: 1,4889. $[\alpha]_D^{20}$: +105,2° (unverdünnt); $[\alpha]_D^{20}$: +83,4° (in absol. Alkohol; c = 10). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat eine Tricarbonsäure $C_9H_{14}O_6$ (Ergw. Bd. II, S. 326). Gibt beim Erhitzen mit verd. Salpetersäure auf 100° Krystalle vom Schmelzpunkt ca. 150°.

20. ***„π-Norcampholensäure"*** $C_9H_{14}O_2 = C_8H_{13}\cdot CO_2H$ *(S. 62).* Gibt beim Kochen mit 10%iger Schwefelsäure ein Lacton $C_9H_{14}O_2$ (Syst. No. 2460) (Rimini, *C.* 1914 I, 1427; *G.* 44 I, 572).

Hydroxamsäure der π-Norcampholensäure (?) $C_9H_{15}O_2N = C_8H_{13}\cdot CO\cdot NH\cdot OH$. *B.* In geringer Menge beim Belichten einer Lösung von inakt. Santenon in verd. Alkohol und Behandeln der Reaktions-Flüssigkeit mit Benzolsulfhydroxamsäure (Rimini, *C.* 1914 I, 1426; *G.* 44 I, 570). — Nadeln (aus Aceton). F: 144—145° (Zers.). Schwer löslich in Aceton. — Liefert beim Kochen mit 10%iger Schwefelsäure ein Lacton $C_9H_{14}O_2$ (Syst. No. 2460) und ein Gemisch von Säuren $C_9H_{14}O_3$. — Kupfersalz. Grüner Niederschlag.

5. Carbonsäuren $C_{10}H_{16}O_2$.

1. ***1.5-Dimethyl-cyclohepten-(x)-carbonsäure-(3)*** $C_{10}H_{16}O_2$; Struktur des Kohlenstoffskeletts s. nebenstehende Formel.

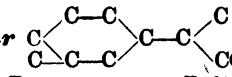


x.x.x.x-Tetrabrom-1.5-dimethyl-cyloheptan-(x)-carbonsäure-(3) $C_{10}H_{12}O_2Br_4 = (CH_3)_2C_7H_5Br_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 1.5-Dimethyl-cycloheptatrien-(1.3.5)-carbonsäure-(3) und 4 Atomen Brom in CS_2 (BUCHNER, SCHULZE, *A.* 377, 277). – Krystalle (aus Benzol). Wird bei 160° gelb, schmilzt unter Zersetzung bei 185°.

2. ***α-[Cyclohexen-(1)-yl]-isobuttersäure*** $C_{10}H_{16}O_2$ = $H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>C\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$ *(S. 63).* Krystallographische Beschreibung: TSCHIRWINSKI, *Z. Kr.* 51, 303. F: 72°; Kp_{22}: 162° (AUWERS, ELLINGER, *A.* 387, 226).

3. ***1-Methyl-cyclohexen-(2 oder 3)-[α-propionsäure]-(3), α-[3-Methyl-cyclohexen-(1 oder 6)-yl]-propionsäure*** $C_{10}H_{16}O_2 = H_2C<\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CH\\CH_2\text{——}CH_2\end{matrix}>C\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ oder $H_2C<\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CH_2\\CH_2\text{——}CH\end{matrix}>C\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ *(vgl. S. 63, No. 4).* Inaktive Form. *B.* Aus dem Nitril (s. u.) durch aufeinanderfolgende Verseifung mit alkoh. Schwefelsäure und mit methylalkoholischer Kalilauge (HARDING, HAWORTH, *Soc.* 97, 497). — Kp_{12}: 144—148°.

Nitril $C_{10}H_{15}N = CH_3\cdot C_6H_8\cdot CH(CH_3)\cdot CN$. *B.* Durch Verseifung von α-[3-Methyl-cyclohexen-(1 oder 6)-yl]-α-cyan-propionsäuremethylester mit methylalkoholischer Kalilauge und Destillation der entstandenen Säure unter 90 mm Druck (HARDING, HAWORTH, *Soc.* 97, 496). — Kp_{90}: 152—153°.

4. ***Carbonsäure*** $C_{10}H_{16}O_2$ ***der Struktur***  .

Äthylester $C_{12}H_{20}O_2 = C_9H_{15}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Präparat von Zelinsky, Gutt *(S. 63).* Zur Konstitution vgl. AUWERS, ELLINGER, *A.* 387, 216.

5. ***4-Isopropyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1)*** $C_{10}H_{16}O_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>C\cdot CO_2H$.

4-[α,β-Dibrom-isopropyl]-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1), Perillasäuredibromid $C_{10}H_{14}O_2Br_2 = CH_2Br\cdot CBr(CH_3)\cdot C_6H_8\cdot CO_2H$. *B.* Aus Perillasäure (S. 47) und Brom in Chloroform (SEMMLER, ZAAR, *B.* 44, 56). — F: 166—167°.

6. ***4-Isopropenyl-cyclohexan-carbonsäure-(1), Dihydroperillasäure*** $C_{10}H_{16}O_2 = CH_2{:}C(CH_3)\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von Perillasäure (S. 47) mit Natrium in siedendem Amylalkohol (SEMMLER, ZAAR, *B.* 44, 56). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 107—109°. $Kp_{10,5}$: 152—153°.

Methylester $C_{11}H_{18}O_2 = CH_2{:}C(CH_3)\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Dihydroperillasäure und Methyljodid (SEMMLER, ZAAR, *B.* 44, 56). — Kp_{11}: 105—106°. D^{18}: 0,9732. n_D: 1,4677.

7. ***1.3-Dimethyl-cyclohexen-(4)-essigsäure-(5), [3.5-Dimethyl-cyclohexen-(1)-yl]-essigsäure*** $C_{10}H_{16}O_2 = H_2C<\begin{matrix}CH(CH_3)\text{—}CH\\CH(CH_3)\cdot CH_2\end{matrix}>C\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von [3.5-Dimethyl-cyclohexen-(2)-yliden]-essigsäure mit Natriumamalgam in sodaalkalischer Lösung unter Durchleiten von CO_2 (v. AUWERS, PETERS, *B.* 43, 3107; v. AU., TREPPMANN, *B.* 48, 1382). Durch Erhitzen von 1.3-Dimethyl-cyclohexanol-(5)-essigsäure-(5)-äthylester mit Kaliumbisulfat auf 160° und Verseifen des entstandenen Äthylesters (S. 35) mit Natriumäthylat-Lösung (v. AU., T., *B.* 48, 1384). — Das Präparat aus 1.3-Dimethyl-cyclohexanol-(5)-essigsäure-(5)-äthylester bildet Blättchen (aus Petroläther). F: 56—57°; Kp_{15}: 150—151°; D_4^{19}: 0,9998; $n_\alpha^{19,4}$: 1,4776; $n_D^{19,4}$: 1,480; $n_\beta^{19,4}$: 1,4883; $n_\gamma^{19,4}$: 1,4974 (unterkühlt) (v. AU., T., *B.* 48, 1385). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther (v. AU., T.). Die Präparate aus [3.5-Dimethyl-cyclohexen-(2)-yliden]-essigsäure sind nicht krystallisierende Öle. $Kp_{16,5}$: 154—155°; Kp_{22}: 162—163°; $D_4^{20,1}$: 0,9947; $n_\alpha^{20,3}$: 1,4743; $n_D^{20,3}$: 1,4773; $n_\beta^{20,3}$: 1,4845; $n_\gamma^{20,3}$: 1,4907 (v. AU., P.). $Kp_{3,5}$: 119–120°; $D_4^{17,4}$: 0,9958; $n_\alpha^{17,8}$: 1,4748; $n_D^{17,8}$: 1,478; $n_\beta^{17,8}$: 1,4851; $n_\gamma^{17,8}$: 1,4913 (v. AU., T., *B.* 48, 1383). — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in sodaalkalischer Lösung bei Eiskühlung eine Säure $C_9H_{16}O_3$ (vielleicht α.γ-Dimethyl-δ-acetyl-n-valeriansäure; ölig; $AgC_9H_{15}O_3$) (v. AU., P., *B.* 43, 3108). Addiert in Chloroform-Lösung 1 Mol Brom (v. AU., T., *B.* 48, 1383).

Äthylester $C_{12}H_{20}O_2 = (CH_3)_2C_6H_7 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 1.3-Dimethyl-cyclohexanol-(5)-essigsäure-(5)-äthylester mit Kaliumbisulfat auf 160° (v. AUWERS, TREPPMANN, *B.* 48, 1384). Aus 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(4)-essigsäure-(5) durch Erwärmen mit alkoh. Schwefelsäure oder durch Umsetzung des Silbersalzes mit Äthyljodid (v. AU., T., *B.* 48, 1383, 1384). — Kp_{14}: 116°. $D_4^{20,3}$: 0,9375; $n_\alpha^{20,3}$: 1,4548; $n_\beta^{20,3}$: 1,458; $n_\beta^{20,3}$: 1,4642; $n_\gamma^{20,3}$: 1,4697. — Gibt mit Brom ein flüssiges Dibromid.

Amid $C_{10}H_{17}ON = (CH_3)_2C_6H_7 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(4)-essigsäure-(5) durch Erwärmen mit Thionylchlorid und Eintragen des Chlorids in eiskaltes wäßriges Ammoniak (v. AUWERS, TREPPMANN, *B.* 48, 1384). — Blättchen (aus Benzol). F: 152—154°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol, fast unlöslich in den übrigen Lösungsmitteln.

8. ***3.5-Dimethyl-cyclohexylidenessigsäure*** $C_{10}H_{16}O_2 = H_2C<\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CH_2\\CH(CH_3)\cdot CH_2\end{matrix}>C:CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-cyclohexanol-(5)-essigsäure-(5) beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (v. AUWERS, TREPPMANN, *B.* 48, 1386). — Prismatische Krystalle (aus verd. Methanol). F: 126°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol, Benzin und Wasser. — Gibt beim Erhitzen auf 220° im CO_2-Strom 3.5-Dimethyl-1-methylen-cyclohexan (v. AU., HINTERSEBER, TREPPMANN, *A.* 410, 272).

Methylester $C_{11}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C_6H_8:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der 3.5-Dimethyl-cyclohexylidenessigsäure und Methyljodid (v. AUWERS, TREPPMANN, *B.* 48, 1386). — Kp_{14}: 113—113,4°. $D_4^{15,5}$: 0,9568. n_α^{15}: 1,4725; n_D^{15}: 1,476; n_β^{15}: 1,4848; n_γ^{15}: 1,4925.

Äthylester $C_{12}H_{20}O_2 = (CH_3)_2C_6H_8:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* analog dem Methylester. — Kp_{12}: 126—128°; $D_4^{15,5}$: 0,9426; $n_\alpha^{15,5}$: 1,4690; $n_D^{15,5}$: 1,473; $n_\beta^{15,5}$: 1,4808; $n_\gamma^{15,5}$: 1,4883 (v. AUWERS, TREPPMANN, *B.* 48, 1387).

9. ***1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(2), α-Cyclogeraniumsäure*** $C_{10}H_{16}O_2 = H_2C<\begin{matrix}CH=C(CH_3)\\CH_2\cdot C(CH_3)_2\end{matrix}>CH\cdot CO_2H$ *(S. 65)*. *B.* [Entsteht als Hauptprodukt .... TIEMANN, *B.* 33, 3705, 3712]; vgl. WALLACH, *A.* 418, 57). Aus dem Äthylester (s. u.) durch längeres Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf 110—120° im Autoklaven (BOUVEAULT, *Bl.* [4] 7, 352). Beim Erwärmen von 4.5-Dibrom-1.1.4-trimethyl-cycloheptanon-(3) mit verd. Kalilauge (W., *A.* 418, 56). — Krystalle (aus Eisessig). F: 104—105° (W.), 106° (BOUV.). — Liefert mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium 1.1.3-Trimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(2) (W.). Gibt mit Jod in Natriumcarbonat-Lösung oder mit Jod und gelbem Quecksilberoxyd in feuchtem Äther 1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(2)-ol-(4), 1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(2)-on-(4) und hochsiedende Produkte (BOUGAULT, *C. r.* 150, 397). Läßt sich sehr schwer verestern (BOUV.). Liefert mit Mercuriacetat in Eisessig das Acetat des 1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(2)-ols-(4) (BOUG., *C. r.* 150, 534).

α-Cyclogeraniumsäureäthylester $C_{12}H_{20}O_2 = (CH_3)_2C_6H_8\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man setzt Methylheptenon mit Jodessigsäureäthylester und Zink zu Oxydihydrogeraniumsäureäthylester um, spaltet aus diesem Wasser ab, behandelt den entstandenen Geraniumsäureäthylester mit 70%iger Schwefelsäure und befreit den so erhaltenen α-Cyclogeraniumsäureäthylester durch Kochen mit $^1/_2$ Mol alkoh. Kalilauge von leichter verseifbaren Verunreinigungen (BOUVEAULT, *Bl.* [4] 7, 352). Aus α-Cyclogeraniumsäure, Äthylbromid und Natriumäthylat in Alkohol bei 120° (B., *Bl.* [4] 7, 353). — Kp_{10}: 101—102°. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol α-Cyclogeraniol (Ergw. Bd. VI, S. 43) (B., *Bl.* [4] 7, 354). Ist sehr schwer verseifbar (B., *Bl.* [4] 7, 352, 353).

α-Cyclogeraniumsäureamid $C_{10}H_{17}ON = (CH_3)_2C_6H_8\cdot CO\cdot NH_2$ (im *Hptw.*, *S. 65*, als Cyclogeraniumsäureamid vom Schmelzpunkt 121° beschrieben). *B.* Aus α-Cyclogeraniumsäure durch Umsetzung mit PCl_5 und Behandlung des entstandenen Chlorids mit Ammoniak in Äther (BOUVEAULT, *Bl.* [4] 7, 353). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 120—121°. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Amylalkohol α-Cyclogeraniol (B., *Bl.* [4] 7, 357).

10. ***1-Methyl-cyclopenten-(1 oder 5)-[α-isobuttersäure]-(3), α-[3-Methyl-cyclopenten-(2 oder 3)-yl]-isobuttersäure, α-Fencholensäure*** $C_{10}H_{16}O_2 = \begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\\|\\CH_2\cdot C:CH\end{matrix}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$ oder $\begin{matrix}HC\cdot CH_2\\\|\\CH_2\cdot C\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. Rechtsdrehende Form *(S. 67)*. Gibt mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in neutraler wäßriger Lösung Dihydro-α-fencholensäure (S. 115) (WALLACH, *A.* 379, 214). Verbindet sich nicht mit Nitrosylchlorid (W., *A.* 379, 226).

Amid $C_{10}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_5H_6 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 67)*. Wird am besten durch Destillation in Vakuum und Krystallisation aus verd. Alkohol gereinigt (WALLACH, *A.* **381**, 76). — $D_4^{17,5}$: 0,9331; $n_\alpha^{17,5}$: 1,4622; $n_\beta^{17,5}$: 1,4723; $n_\gamma^{17,5}$: 1,4783 (EYKMAN, *Chem. Weekbl.* **8**, 675; *C.* **1911** II, 1029). — Liefert mit Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidalem Palladium in Methanol Dihydro-α-fencholensäureamid (W., *A.* **379**, 214; **381**, 76).

Nitril, rechtsdrehendes α-Fenchonitril $C_{10}H_{15}N = CH_3 \cdot C_5H_6 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$ *(S. 67)*. Kp: 217—218°; D^{20}: 0,898; n_D: 1,4611; $[\alpha]_D$: +43,3° (Präparat aus Fenchonoxim); Kp: 216—218°; D^{20}: 0,9005; n_D: 1,4601; $[\alpha]_D$: +43,4° (Präparat aus α-Fencholensäureamid) (WALLACH, *A.* **379**, 206). — Liefert bei der Oxydation mit 1%iger $KMnO_4$-Lösung bei 0° Dioxydihydro-α-fencholensäurenitril (W., *A.* **379**, 208). Gibt mit Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidalem Palladium in Methanol Dihydro-α-fencholensäurenitril (W., *A.* **381**, 75). Liefert mit konz. Salzsäure α-[3-Chlor-3-methyl-cyclopentyl]-isobuttersäurenitril; reagiert analog mit Bromwasserstoffsäure und mit Jodwasserstoffsäure (W., *A.* **259**, 329; **263**, 137; **269**, 330; **379**, 206).

Nitrosochlorid $C_{10}H_{15}ON_2Cl$. *B.* Aus α-Fenchonitril, Äthylnitrit und konz. Salzsäure in Eisessig (WALLACH, *A.* **379**, 207). — Krystalle (aus Aceton). F: 123—124°; sehr stark linksdrehend. — Bei der Behandlung mit Alkalien wird α-Fenchonitril regeneriert.

11. ***3-Isopropyl-cyclopentylidenessigsäure*** $C_{10}H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot HC(CH_2) \cdot CH_2 \cdot C(CH_2) \cdot C:CH \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von 3-Isopropyl-cyclopentanol-(1)-essigsäure-(1) mit Essigsäureanhydrid (WALLACH, *A.* **414**, 226). — Krystalle (aus Methanol). F: 107—108°.

12. ***1-Methyl-3-isopropyliden-cyclopentan-carbonsäure-(1), β-Fencholensäure*** $C_{10}H_{16}O_2 = (CH_3)_2C:C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot CO_2H$. Rechtsdrehende Form *(S. 67)*. F: 71° (WALLACH, *A.* **379**, 213). E: 68° (EYKMAN, *Chem. Weekbl.* **8**, 674; *C.* **1911** II, 1029). $D_4^{26,1}$: 0,9638; $n_\alpha^{26,1}$: 1,4586; $n_\beta^{26,1}$: 1,4687; $n_\gamma^{26,1}$: 1,4747 (EY.). $[\alpha]_D^{18}$: +25,85° (in Äther; p = 37) (W.). — Liefert bei der Oxydation mit 2%iger wäßr. $KMnO_4$-Lösung bei 0° Aceton (W.). Liefert mit Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidalem Palladium in neutraler wäßriger Lösung rechtsdrehende Fencholsäure (S. 16) (W.).

Amid $C_{10}H_{17}ON = (CH_3)_2C:C_5H_6(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 68)*. Ist rechtsdrehend (WALLACH, *A.* **379**, 213). — Gibt mit Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidalem Palladium in Methanol das Amid der rechtsdrehenden Fencholsäure (W., *A.* **381**, 78).

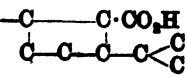
13. ***1-Methyl-3-isopropyliden-cyclopentan-carbonsäure-(2), Pulegensäure*** $C_{10}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot HC(CH_2) \cdot CH \cdot CO_2H$ / $H_2C \cdot CH_2 \cdot C:C(CH_3)_2$ *(S. 68)*. Bezeichnung als α-Pulegensäure: WALLACH, *A.* **414**, 237. — *B.* Zur Bildung durch Kochen von Pulegondibromid mit methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung vgl. RUPE, BÜRGIN, *B.* **43**, 1228. Man behandelt Pulegon in Eisessig mit etwas weniger als 2 Atomen Brom, wäscht das entstandene Bromid mit Wasser und mit sehr verdünnter kalter Natronlauge oder Sodalösung und behandelt es erst bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei 100° mit verd. Kalilauge (WALLACH, *A.* **414**, 234). — Kp_{13}: 144—146° (R., B.). $D_4^{17,5}$: 1,0036; $n_\alpha^{17,5}$: 1,4799; $n_\beta^{17,5}$: 1,4906; $n_\gamma^{17,5}$: 1,4970 (EYKMAN, *Chem. Weekbl.* **8**, 669; *C.* **1911** II, 1029).

Methylester $C_{11}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C:C_5H_6(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 68)*. Kp_{10}: 98—101° (RUPE, BÜRGIN, *B.* **43**, 1228). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Pulegenalkohol (Ergw. Bd. VI, S. 44).

Amid $C_{10}H_{17}ON = (CH_3)_2C:C_5H_6(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 68)*. $[\alpha]_D^{18}$: +29,05° (in Methanol; p = 21) (WALLACH, *A.* **392**, 57). — Liefert mit Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidalem Palladium in methylalkoholischer Lösung Dihydropulegensäureamid; die Reduktion verläuft sehr langsam (vgl. W., *A.* **414**, 237).

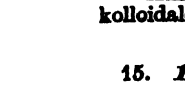
Nitril $C_{10}H_{15}N = (CH_3)_2C:C_5H_6(CH_3) \cdot CN$ *(S. 69)*. Gibt mit Nitrosylchlorid ein blaugrünes Öl (WALLACH, *A.* **379**, 228).

14. ***β-Pulegensäure, Isopulegensäure*** $C_{10}H_{16}O_2$; Struktur des Kohlenstoffskeletts s. nebenstehende Formel *(S. 69)*. Enthält meist noch etwas α-Pulegensäure (WALLACH, Priv.-Mitt.). — *B.* Aus Hydrochlorpulegensäuremethylester, der aus d-Carvon über

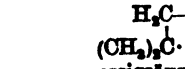


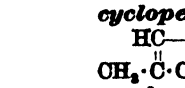
Dihydrocarvenolsäure (Syst. No. 1053) erhalten wurde, durch Kochen mit Natriummethylat-Lösung, neben anderen Produkten (W., *A.* **414**, 242). — Kp_{11}: 142—145°. D^{20}: 0,9975. n_D: 1,4747. $[\alpha]_D^{15}$: +32,7° (in Äther; p = 8,5). — $AgC_{10}H_{15}O_2$.

Amid $C_{10}H_{17}ON = C_9H_{15}\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 69)*. Gibt mit Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidalem Palladium Dihydropulegensäureamid (S. 17) (WALLACH, *A.* **414**, 238).

15. ***1.1.2-Trimethyl-cyclopenten-(2)-essigsäure-(3), [2.3.3-Trimethyl-cyclopenten-(1)-yl]-essigsäure, β-Campholensäure*** $C_{10}H_{16}O_2$ =  *(S. 69)*. Zur Darstellung aus dem Amid vgl. VAN KREGTEN, *R.* **36**, 69. — Krystalle (aus Benzol). F: 49° (korr.) (VAN K.). — Liefert mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 200° 2.3.3-Trimethyl-cyclopentylessigsäure (VAN K., *R.* **36**, 72).

β-Campholensäureamid $C_{10}H_{17}ON = (CH_3)_2C_5H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 70)*. *B.* Beim Aufbewahren der Verbindung $C_{10}H_{17}ON$ (s. bei β-Amino-campher, Syst. No. 1873) (FORSTER, HOWARD, *Soc.* **103**, 68). — F: 82° (die Angabe 52° im Original beruht nach FORSTER, Priv.-Mitt., sehr wahrscheinlich auf einem Druckfehler).

16. ***2.3.3-Trimethyl-cyclopentylidenessigsäure*** $C_{10}H_{16}O_2$ =  . *B.* Man erhitzt [2.3.3-Trimethyl-cyclopentyl]-brom-essigsäureäthylester mit Chinolin auf 200° und verseift den entstandenen Äthylester mit alkoh. Kalilauge (VAN KREGTEN, *R.* **36**, 76). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 94,5—95,5° (korr.). — Wird durch $KMnO_4$ in alkal. Lösung zu 1.1.2-Trimethyl-cyclopentanon-(3) oxydiert.

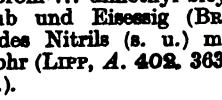
17. ***1.1.2-Trimethyl-cyclopenten-(2)-essigsäure-(5), [2.2.3-Trimethyl-cyclopenten-(3)-yl]-essigsäure, α-Campholensäure*** $C_{10}H_{16}O_2$ =  Rechtsdrehende Form *(S. 71)*. Zur Darstellung aus dem Amid vgl. VAN KREGTEN, *R.* **36**, 68. — Kp_{12}: 153° (JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 159). D_4^t zwischen 0° (1,016) und 212° (0,876) und Oberflächenspannung zwischen 0° (37,0 dyn/cm) und 212° (18,8 dyn/cm): J. $[\alpha]_D^{15}$: +10,9° (unverd.) (VAN K.). — Liefert mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 200° 2.2.3-Trimethyl-cyclopentylessigsäure (VAN K., *R.* **36**, 69).

Amid $C_{10}H_{17}ON = (CH_3)_2C_5H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 71)*. *B.* Bei der Einw. von Benzolsulfochlorid auf β-Amino-campher in alkal. Lösung (FORSTER, HOWARD, *Soc.* **103**, 66). — F: 130°.

Nitril $C_{10}H_{15}N = (CH_3)_2C_5H_4\cdot CH_2\cdot CN$ *(S. 72)*. Liefert mit Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidalem Palladium Dihydro-α-campholensäurenitril (WALLACH, *A.* **381**, 80; Terpene und Campher, 2. Aufl. [Leipzig 1914], S. 566). Gibt mit Nitrosylchlorid ein blaugrünes Öl (W., *A.* **379**, 228).

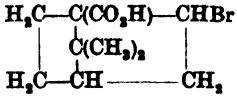
α-Campholenhydroxamsäure $C_{10}H_{17}O_2N = (CH_3)_2C_5H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Benzolsulfhydroxamsäure auf α-Campholenaldehyd (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 72) (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **43**, 1342; *R. A. L.* [5] **19** I, 533). — Blättchen (aus Benzol). F: 118°. — Gibt beim Kochen mit 10%iger Schwefelsäure Dihydrocampholenolacton (Syst. No. 2460) und ein Gemisch von α- und β-Campholensäure.

18. ***7.7-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbon-säure-(1), Apocamphancarbonsäure*** $C_{10}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2-Brom-7.7-dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(1) mit Zinkstaub und Eisessig (BREDT, MAY, *Ch. Z.* **34**, 65). Durch Verseifung des Nitrils (s. u.) mit 70%iger Schwefelsäure bei 190° im Einschlußrohr (LIPP, *A.* **402**, 363). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 221—222° (korr.) (L.), 218° (B., M.).

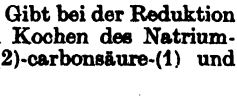


Nitril $C_{10}H_{15}N = C_9H_{15}\cdot CN$. *B.* Aus dem Bromid-oxim der 2-Brom-7.7-dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(1) (S. 38) durch Reduktion mit Zinkstaub und konz. Salzsäure in Eisessig (MAY, Dissertation [Aachen 1910], S. 66; LIPP, *A.* **402**, 361). — Campher-ähnlich riechende Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 172—173° (M.), 171—172° (korr.) (L.). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, fast unlöslich in heißem Wasser (M.; L.). Löst sich in verd. Mineralsäuren beim Erwärmen (M.). Mit Wasserdampf flüchtig (M.; L.).

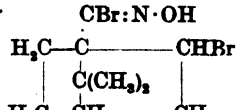
2-Brom-7.7-dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(1), 2-Brom-apocamphancarbonsäure $C_{10}H_{15}O_2Br$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. LIPP, *A.* **402**, 343. — *B.* Aus Tricyclensäure (S. 48) und rauchender Bromwasserstoffsäure bei 0° (BREDT, MAY, *Ch. Z.* **34**, 65). — Krystalle (aus Ligroin). Schmilzt unter Abspaltung von HBr bei 195° (B., M.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig Apocamphancarbonsäure (B., M.). Beim Kochen des Natriumsalzes mit Wasser entstehen 7.7-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2)-carbonsäure-(1) und Tricyclensäure (B., M.; vgl. L., *A.* **402**, 344).



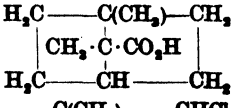
Bromid-oxim der 2-Brom-7.7-dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(1), „2-Brom-apocamphanhydroximsäurebromid" $C_{10}H_{15}ONBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus inakt. ω-Nitro-camphen (Ergw. Bd. V, S. 85) durch Einw. von konz. Bromwasserstoffsäure in der Kälte (MAY, Dissertation [Aachen 1910], S. 65; LIPP, *A.* **402**, 355). — Tafeln (aus Ligroin + Benzol). F: 138,5° (M.), 132—133° (korr.) (L.); zersetzt sich bei weiterem Erhitzen unter Bromwasserstoff-Entwicklung (L.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure in Eisessig Apocamphancarbonsäurenitril (M.; L., *A.* **402**, 361) und geringe Mengen ω-Amino-camphan (L.). Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 100° eine halogenhaltige Verbindung vom Schmelzpunkt 150—152° und geringe Mengen einer Säure (L., *A.* **402**, 356). Gibt mit Ammoniak in Äther das entsprechende Amid-oxim (s. u.); reagiert analog mit Anilin (L., *A.* **402**, 356, 357). Liefert bei der Einw. von kalter methylalkoholischer Kalilauge das Methylester-oxim der 2-Methoxy-7.7-dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1054) (L., *A.* **402**, 360).



Amid-oxim der 2-Brom-7.7-dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(1), „2-Brom-apocamphanamidoxim" $C_{10}H_{17}ON_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem entsprechenden Bromid-oxim (s. o.) und Ammoniak in Äther (LIPP, *A.* **402**, 357). — Nadeln. Zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei 156°. Sehr leicht löslich in Mineralsäuren. — Gibt beim Kochen mit Wasser das Amidoxim der 7.7-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2)-carbonsäure-(1). — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung.

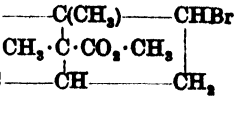


19. *1.7-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(7), Dihydroteresantalsäure* $C_{10}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel[1] *(S. 74)*.



2-Chlor-1.7-dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(7)-methylester, Teresantalsäuremethylester-hydrochlorid, Hydrochlorteresantalsäure-methylester $C_{11}H_{17}O_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Teresantalsäuremethylester in Methanol (RUPE, TOMI, *B.* **49**, 2569, 2570). Das so erhaltene Produkt ($[\alpha]_D$: —21,62°) ist ein Gemisch aus einer flüssigen und einer festen Form. Die flüssige Form riecht nach Teresantalsäureester. Die feste Form läßt sich durch Abkühlen mit Eis oder durch Kochen des Gemisches mit alkoh. Kalilauge, wovon der feste Ester nur wenig angegriffen wird (R., T., *B.* **49**, 2565, 2576), abtrennen. Sie bildet campherartig riechende Blättchen (aus Alkohol). F: 68°. Kp_{10}: 125—127°. $[\alpha]_D^{20}$: +9,22° (in Benzol; p = 10); Rotationsdispersion: R., T. — Der rohe Hydrochlorteresantalsäuremethylester liefert bei der Destillation auch unter vermindertem Druck ein Gemisch von Teresantalsäuremethylester und Isoteresantalsäuremethylester (R., T., *B.* **49**, 2569). Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge erhält man aus dem festen Ester und aus dem rohen Ester Isoteresantalsäure (R., T., *B.* **49**, 2574, 2576). Der feste Ester und der rohe Ester liefern beim Erhitzen mit Anilin auf 200—210° Isoteresantalsäuremethylester und das Anilid der Teresantalsäure oder der Isoteresantalsäure (Syst. No. 1610) (R., T., *B.* **49**, 2572, 2573, 2577).

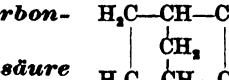
2-Brom-1.7-dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(7)-methylester, Teresantalsäuremethylester-hydrobromid, Hydrobromtere[illegible]antalsäure-methylester $C_{11}H_{17}O_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Sättigen von Teresantalsäuremethylester mit Bromwasserstoff unter Eiskühlung (RUPE,



[1]) Diese von SEMMLER, BARTELT (*B.* **40**, 3106) aufgestellte Konstitutionsformel der Dihydroteresantalsäure ist nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] von HASSELSTRÖM (*Am. Soc.* **53**, 1097; *C.* **1931** II, 1412) bestätigt worden.

TOMI, *B.* **49**, 2571). — Gelbliche Flüssigkeit. Beim Abkühlen auf —10° scheiden sich Krystalle aus, die bei 20° wieder zerfließen und an der Luft braun werden. Zersetzt sich bei der Destillation unter vermindertem Druck. — Liefert beim Erwärmen mit Zinkstaub und Eisessig und nachfolgenden Verseifen mit alkoh. Kalilauge Isoteresantalsäure (R., T., *B.* **49**, 2577). Gibt beim Erhitzen mit Anilin auf 200—210° Isoteresantalsäuremethylester und das Anilid der Teresantalsäure oder der Isoteresantalsäure (Syst. No. 1610) (R., T., *B.* **49**, 2571, 2577).

20. ***2.2-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(3)*** $C_{10}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel.



a) ***Niedrigschmelzende Form, Camphenilansäure*** $C_{10}H_{16}O_2 = (CH_3)_2C_7H_9 \cdot CO_2H$ *(S. 74)*. *B.* Neben Isocamphenilansäure und anderen Verbindungen bei der Oxydation von Isocamphan (Ergw. Bd. V, S. 52) mit $KMnO_4$ in essigsaurer Lösung (LIPP, *A.* **382**, 292). Neben Isocamphenilansäure durch Oxydation von Camphenilanaldehyd mit Luft oder mit alkal. $KMnO_4$-Lösung (HENDERSON, HEILBRON, *Soc.* **99**, 1892, 1893). — F: 65° (H., H.). — Bleibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht unverändert; lagert sich beim Umkrystallisieren aus Wasser, Alkohol oder Petroläther, nicht dagegen aus Eisessig, langsam in Isocamphenilansäure um, mit der sie leicht Mischkrystalle von konstantem Schmelzpunkt bildet (H., H.).

Methylester $C_{11}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C_7H_9 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 74)*. *B.* Aus Camphenilansäure und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (HENDERSON, SUTHERLAND, *Soc.* **105**, 1713, 1714). — Kp_{22}: 104°. — Bei der Verseifung wird Camphenilansäure regeneriert (H., S., *Soc.* **105**, 1714). Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol bei 110—115° erhält man Camphenilanol und Isocamphenilansäure (H., S., *Soc.* **105**, 1717).

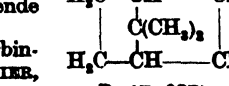
b) ***Hochschmelzende Form, Isocamphenilansäure*** $C_{10}H_{16}O_2 = (CH_3)_2C_7H_9 \cdot CO_2H$ *(S. 74)*. *B.* Neben Camphenilansäure und anderen Verbindungen bei der Oxydation von Isocamphan (Ergw. Bd. V, S. 52) mit $KMnO_4$ in essigsaurer Lösung (LIPP, *A.* **382**, 292). Neben Camphenilansäure bei der Oxydation von Camphenilanaldehyd an der Luft oder mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung (HENDERSON, HEILBRON, *Soc.* **99**, 1892, 1893). Aus Camphenilansäure beim Umkrystallisieren aus Wasser, Alkohol oder Petroläther (HEND., HEIL., *Soc.* **99**, 1893). Tritt neben Camphenilanol bei der Reduktion von Camphenilansäuremethylester und Isocamphenilansäuremethylester mit Natrium und Alkohol auf (HEND., SUTHERLAND, *Soc.* **105**, 1717). — F: 118° (HEND., HEIL.).

Methylester $C_{11}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C_7H_9 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Isocamphenilansäure und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (HENDERSON, SUTHERLAND, *Soc.* **105**, 1714). — Kp_{22}: 103° bis 104°. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol bei 110—115° Camphenilanol und Isocamphenilansäure.

Chlorid $C_{10}H_{15}OCl = (CH_3)_2C_7H_9 \cdot COCl$. *B.* Aus Isocamphenilansäure und PCl_5 in Petroläther (HENDERSON, HEILBRON, *Soc.* **99**, 1893). — Flüssig. Kp_{25}: 118°. — Geht an feuchter Luft in Isocamphenilansäure über. Liefert mit Brom im Einschlußrohr bei 60° ein Chlorid, das bei Behandlung mit Wasser in Bromisocamphenilansäure übergeht; bei 24-stdg. Einw. von Brom bei 100° erhält man außerdem eine Verbindung $C_{10}H_{15}OBr$ (Nadeln aus Methanol; F: 182°; leicht löslich in Äther und Petroläther, schwer in Methanol, unlöslich in Wasser und in Alkalien).

3-Brom-2.2-dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(3), Bromisocamphenilansäure $C_{10}H_{15}O_2Br = C_7H_8\langle^{C(CH_3)_2}_{CBr \cdot CO_2H}$. *B.* Aus Isocamphenilansäurechlorid durch Einw. von Brom im Rohr bei 60° und Behandlung des entstandenen Chlorids mit Wasser (HENDERSON, HEILBRON, *Soc.* **99**, 1894). — Prismen (aus Petroläther). F: 204—205°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Petroläther, fast unlöslich in Wasser. — Gibt beim Erwärmen mit Sodalösung eine Carbonsäure $C_{10}H_{14}O_2$ (S. 49).

21. ***7.7-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(2), α-Fenchenilansäure*** $C_{10}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel.



a) **Linksdrehende Form.** *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Ozonspaltung von l-α-Fenchen (ROSCHIER, *C.* **1919 I**, 728; KOMPPA, ROSCHIER, *A.* 470, 141; vgl. K., HINTIKKA, *B.* **47**, 937). — Nadeln (aus Wasser). F: 71,5—72°. Ist in Äther. Lösung schwach linksdrehend. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in kaltem Wasser. — **Natriumsalz.** Schuppen (aus Wasser). — **Zinksalz.** In kaltem Wasser leichter löslich als in warmem.

b) Inaktive Form. *B.* Bei der Ozonspaltung von dl-α-Fenchen (KOMPPA, ROSCHIER, *C.* 1917 I, 752). Durch Umsetzung von α-Fenchocamphorylchlorid (Ergw. Bd. V, S. 43) in absol. Äther mit Magnesium und CO_2 (K., R., *C.* 1918 I, 624). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 105°.

22. *„Camphenansäure"* und *„Isocamphenansäure"* $C_{10}H_{16}O_2$ s. bei Bornylen (Ergw. Bd. V, S. 81) und bei Camphen (Ergw. Bd. V, S. 83).

6. Carbonsäuren $C_{11}H_{18}O_2$.

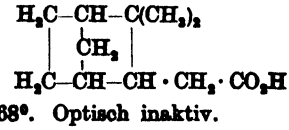
1. *1.1.2-Trimethyl-cyclopenten-(2)-[α-propionsäure]-(3), α-[2.3.3-Trimethyl-cyclopenten-(1)-yl]-propionsäure, α-Methyl-β-campholensäure (?)* $C_{11}H_{18}O_2 = \begin{matrix} H_2C\text{—}CH_2 \\ | \quad\quad \diagdown \\ (CH_3)_2C\cdot C(CH_3) \end{matrix} \!\!>\!\! C\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H(?)$[1]. *B.* Beim Kochen von rechtsdrehendem α-Methyl-α-campholensäurenitril oder von α-Methyl-β-campholensäureamid (?) mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge (HALLER, BAUER, *C. r.* 156, 1506; *A. ch.* [9] 8, 144). — Krystalle. F: 30°. Kp_{20}: 153°. Optisch inaktiv.

α-Methyl-β-campholensäureamid (?) $C_{11}H_{19}ON = (CH_3)_2C_5H_4\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$[1]. *B.* Aus rechtsdrehendem α-Methyl-α-campholensäurenitril bei 12-stdg. Kochen mit 10%iger alkoh. Kalilauge (HALLER, BAUER, *C. r.* 156, 1505; *A. ch.* [9] 8, 142). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Alkohol). Wird im Vakuum über Schwefelsäure wasserfrei. Schmilzt wasserhaltig bei 80—82°, wasserfrei bei 91—92°. Optisch inaktiv.

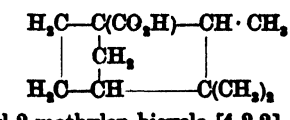
2. *1.1.2-Trimethyl-cyclopenten-(2)-[α-propionsäure]-(5), α-[2.2.3-Trimethyl-cyclopenten-(3)-yl]-propionsäure, α-Methyl-α-campholensäure* $C_{11}H_{18}O_2 = \begin{matrix} HC\text{—}CH_2 \\ \| \quad\quad \diagdown \\ CH_2\cdot C\cdot C(CH_3)_2 \end{matrix} \!\!>\!\! CH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

Nitril, α-Methyl-α-campholensäurenitril $C_{11}H_{17}N = (CH_3)_2C_5H_4\cdot CH(CH_3)\cdot CN$. Rechtsdrehende Form. *B.* Aus 3-Methyl-d-campher-oxim beim Erwärmen mit konz. Salzsäure auf 50—60° (HALLER, BAUER, *C. r.* 156, 1505; *A. ch.* [9] 8, 140; vgl. GLOVER, *Soc.* 93, 1299). — Durchdringend, ziemlich angenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 226—228° (G.); Kp_{15}: 105° (H., B.). $[\alpha]_D^{20}$: +45° (unverdünnt); $[\alpha]_D^{20}$: +53,9° (in Alkohol; c = 4,6) (H., B.). — Gibt beim Kochen mit 10%iger alkoh. Kalilauge α-Methyl-β-campholensäureamid(?), beim Kochen mit stärkerer alkoholischer Kalilauge im Überschuß α-Methyl-β-campholensäure(?) (H., B.).

3. *2.2-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-essigsäure-(3), Camphenylessigsäure,* „Isocamphan-ω-carbonsäure" $C_{11}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von Camphen-ω-carbonsäure mit Natrium und Isoamylalkohol (LANGLOIS, *A. ch.* [9] 12, 341). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt etwas unscharf bei 75—76°. Kp_{20}: 165—168°. Optisch inaktiv.



4. *2.3.3-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(1),* „Hydrocamphencarbonsäure" $C_{11}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. HOUBEN, PFANKUCH, *B.* 59, 956. — *B.* Aus dem Amid (s. u.) durch Kochen mit konz. Salzsäure oder durch Behandlung mit Natriumnitrit und Salzsäure (H., WILLFROTH, *B.* 46, 2537). Aus 3.3-Dimethyl-2-methylen-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(1) und Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in Eisessig (H., PF., *B.* 59, 960). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 126°.



Chlorid $C_{11}H_{17}OCl = (CH_3)_2C_7H_8\cdot COCl$. *B.* Aus der Säure und Thionylchlorid auf dem Wasserbad (HOUBEN, PFANKUCH, *B.* 59, 960). — Kp_{21}: 108°.

Amid $C_{11}H_{19}ON = (CH_3)_2C_7H_8\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Amid der 3.3-Dimethyl-2-methylen-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(1) und Wasserstoff bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig (HOUBEN, WILLFROTH, *B.* 46, 2533). — Blättchen (aus Alkohol oder durch Sublimation). F: 189°. Ist in 2%iger alkoh. Lösung optisch inaktiv. Unlöslich in Äther, Petroläther, Chloroform und Aceton, schwer löslich in heißem Ligroin.

[1]) In der oben beschriebenen Säure und ihrem Amid kann auch opt.-inaktive α-Methyl-α-campholensäure bezw. deren Amid vorliegen; vgl. dazu HALLER, BAUER, *A. ch.* [9] 8, 144.

5. *1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(2), Camphan-carbonsäure-(2)* $C_{11}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel *(vgl. S. 77)*. Camphan-carbonsäure-(2) kann in 2 diastereoisomeren Formen existieren, von denen jede wieder in einer d-, einer l- und einer dl-Form auftreten kann.



Die einzelnen Präparate, deren sterische Einheitlichkeit zumeist fraglich ist, sind ohne Rücksicht auf etwaige Identität aneinandergereiht, weil sich die sterischen Beziehungen infolge der Verschiedenheit der Ausgangsmaterialien und der Möglichkeit von Isomerisierungen nicht feststellen lassen.

a) ***Camphan-carbonsäure-(2) von Bredt, Perkin*** $C_{11}H_{18}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot CO_2H$. *B.* Aus linksdrehender Bornylen-carbonsäure-(2) und Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidalem Palladium in verd. Methanol (BREDT, PERKIN, *Soc.* **103**, 2219; *J. pr.* [2] **89**, 250). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 78—80°. Kp_{15}: ca. 155°. $[\alpha]_D$: —37,8° (in Äthylacetat; c = 3,75). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in organischen Lösungsmitteln.

b) ***Camphan-carbonsäure-(2) („Hydropinencarbonsäure") von Houben, Doescher*** $C_{11}H_{18}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von Hydropinencarbonsäurealdehyd (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 90) an der Luft (HOUBEN, DOESCHER, *B.* **43**, 3438). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 88—90°. Optisches Verhalten unbekannt (H., Priv.-Mitt.). Die aus dem Äthylester regenerierte Säure hat den Schmelzpunkt 82°, ihr optisches Verhalten ist unbekannt (H., Priv.-Mitt.); die aus dem Anhydrid regenerierte Säure hat den Schmelzpunkt 78°; Kp_{13}: 153° und ist opt.-inakt. (H., D., *B.* **43**, 3440, 3441).

Äthylester $C_{13}H_{22}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Camphan-carbonsäure-(2) und Alkohol beim Sättigen mit Chlorwasserstoff (H., D., *B.* **43**, 3439). Neben Hydrodicamphen *(Hptw. Bd. V, S. 472)* durch Umsetzung von Bornylchlorid mit Magnesium und Chlorameisensäureäthylester (H., D.). — Angenehm riechendes Öl. $Kp_{12,5}$: 116—117°. D: 0,976.

Anhydrid $C_{22}H_{34}O_3 = (C_{10}H_{17}\cdot CO)_2O$ *(vgl. S. 77)*. *B.* Man kocht Camphan-carbonsäure-(2) mit Acetylchlorid, destilliert das überschüssige Acetylchlorid ab, erhitzt den Rückstand unter gewöhnlichem Druck auf 200°, bis kein Acetanhydrid mehr übergeht, und destilliert dann unter vermindertem Druck (H., D., *B.* **43**, 3440). — Nadeln (aus Alkohol). F: 210° (H., D.). Kp_{16}: 228° (H., WILLFROTH, *B.* **46**, 2297). Löslich in organischen Lösungsmitteln (H., D.).

Amid $C_{11}H_{19}ON = C_{10}H_{17}\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Anhydrid (s. o.) und Ammoniak in Chloroform (H., D., *B.* **43**, 3441). — Prismen (aus Ligroin). F: 138—139°. Löslich in Alkohol, Äther und Aceton.

Nitril $C_{11}H_{17}N = C_{10}H_{17}\cdot CN$. *B.* Aus dem Oxim des Camphancarbonsäurealdehyds (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 90) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (H., D., *B.* **43**, 3437). — Gelbe Nadeln (aus 60%igem Alkohol). F: 163°. Unter vermindertem Druck sublimierbar. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Mit Wasserdampf flüchtig.

c) ***Linksdrehende Camphan-carbonsäure-(2) („Hydropinencarbonsäure") von Houben, Willfroth*** $C_{11}H_{18}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot CO_2H$. *B.* Aus Bornylchlorid durch Umsetzung mit Magnesium und CO_2 (HOUBEN, WILLFROTH, *B.* **46**, 2288; vgl. H., *B.* **38**, 3799). — Nadeln (aus 25%igem Alkohol). F: 78°. $[\alpha]_D^{15}$: —18,26° (in Alkohol; p = 10).

Methylester $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandlung des Chlorids (s. u.) mit Methanol (H., W., *B.* **46**, 2289). — Kp_{18}: 119°. — Gibt beim Erwärmen mit PCl_5 2-Chlor-camphan-carbonsäure-(2)-methylester (H., W., *B.* **46**, 2293).

Phenylester $C_{17}H_{22}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Umsetzung des Chlorids (s. u.) mit Natriumphenolat in Ligroin (H., W., *B.* **46**, 2289). — Kp_{14}: 187°.

Chlorid $C_{11}H_{17}OCl = C_{10}H_{17}\cdot COCl$. *B.* Aus Camphan-carbonsäure-(2) durch Umsetzung mit 1 Mol Phosphorpentachlorid oder mit Thionylchlorid (H., W., *B.* **46**, 2288). — Kp_{10}: 110°. — Liefert beim Kochen mit überschüssigem Phosphorpentachlorid 2-Chlor-camphan-carbonsäure-(2)-chlorid (H., W., *B.* **46**, 2290).

2-Chlor-camphan-carbonsäure-(2)-methylester, „Chlorhydropinencarbonsäure-methylester" $C_{12}H_{19}O_2Cl = C_8H_{14}\begin{<}{CH_2}{CCl\cdot CO_2\cdot CH_3}$. *B.* Aus 2-Chlor-camphan-carbonsäure-(2)-chlorid (S. 42) durch Kochen mit Methanol (H., W., *B.* **46**, 2292). Aus Camphan-carbonsäure-(2)-methylester (s. o.) durch Erwärmen mit PCl_5 (H., W., *B.* **46**, 2293). Die so erhaltenen Präparate sind nicht einheitlich (H., PFANKUCH, *B.* **59**, 956). — Kp_{12}: 123—131° (unter teilweiser Zersetzung) (H., W., *B.* **46**, 2293). — Liefert beim Kochen mit 20%iger methylalkoholischer Kalilauge hauptsächlich 3.3-Dimethyl-2-methylen-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbon-

säure-(1) (Camphencarbonsäure, S. 50) (H., W., *B.* **46**, 2294, 2535; vgl. H., PF.); daneben tritt rechtsdrehende Camphan-carbonsäure-(2) (s. u.) auf (H., W., *B.* **46**, 2296; vgl. dazu H., PF.); über eine von H., W. (*B.* **46**, 2294) beobachtete, mit Camphencarbonsäure isomere Säure vgl. H., PF. Oxydiert man das durch Einw. von methylalkoholischer Kalilauge erhaltene Reaktionsprodukt mit $KMnO_4$, so erhält man neben Camphenonsäure (Syst. No. 1285) und rechtsdrehender Camphan-carbonsäure-(2) eine Carbonsäure $C_{10}H_{14}O_3$ vom Schmelzpunkt 131° (H., W., *B.* **46**, 2297).

2-Chlor-camphan-carbonsäure-(2)-chlorid, „Chlorhydropinencarbonsäurechlorid" $C_{11}H_{16}OCl_2 = C_8H_{14}\begin{smallmatrix}CH_2\\|\\CCl\cdot COCl\end{smallmatrix}$. Zur Konstitution vgl. HOUBEN, PFANKUCH, *B.* **59**, 958. — *B.* Aus Camphan-carbonsäure-(2)-chlorid (S. 41) durch Erwärmen mit PCl_5 (H., WILLFROTH, *B.* **46**, 2290). — Campherartige Masse. F: 118—119°.

2-Chlor-camphan-carbonsäure-(2)-amid, „Chlorhydropinencarbonsäureamid" $C_{11}H_{18}ONCl = C_8H_{14}\begin{smallmatrix}CH_2\\|\\CCl\cdot CO\cdot NH_2\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 2-Chlor-camphan-carbonsäure-(2)-chlorid und Ammoniak in Äther (HOUBEN, WILLFROTH, *B.* **46**, 2291). In Form eines Hydrochlorids aus 3.3-Dimethyl-2-methylen-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(1)-amid durch Einw. von kalter rauchender Salzsäure (H., W., *B.* **46**, 2292; vgl. H., PFANKUCH, *B.* **59**, 961). — Krystalle (aus Ligroin). F: 122°. Löslich in Äther. — Gibt bei der Destillation mit Wasserdampf 3.3-Dimethyl-2-methylen-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(1)-amid. Bleibt beim Kochen mit Pyridin unverändert.

d) ***Rechtsdrehende Camphan-carbonsäure-(2) („Hydropinencarbonsäure") von Houben, Willfroth*** $C_{11}H_{18}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot CO_2H$. *B.* Neben 3.3-Dimethyl-2-methylen-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(1) beim Kochen von 2-Chlor-camphan-carbonsäure-(2)-methylester (S. 41) mit methylalkoholischer Kalilauge (HOUBEN, WILLFROTH, *B.* **46**, 2296; vgl. dazu H., PFANKUCH, *B.* **59**, 956). — Nadeln (aus Methanol). F: 71°, $[\alpha]_D^{20}$: +11,29° (in Alkohol; p = 11,2).

Anhydrid $C_{22}H_{34}O_3 = (C_{10}H_{17}\cdot CO)_2O$. *B.* Aus Camphan-carbonsäure-(2) durch Kochen mit Acetanhydrid, Abdestillieren des überschüssigen Acetanhydrids unter gewöhnlichem Druck und nachfolgende Destillation des Rückstands unter vermindertem Druck (H., W., *B.* **46**, 2297). — Krystalle (aus Alkohol). F: 208°. Kp_{16}: 228°.

e) ***Camphan-carbonsäuren-(2) von Barbier, Grignard*** $C_{11}H_{18}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot CO_2H$. *B.* Aus Bornylchlorid (F: 127°; $[\alpha]_D$: —25,20°) erhielten BARBIER, GRIGNARD (*Bl.* [4] **15**, 31, 36) bei aufeinanderfolgender Einw. von Magnesium und CO_2 je nach den Bedingungen eine linksdrehende Camphan-carbonsäure-(2) vom Schmelzpunkt 73—74°, die sich beim Erwärmen mit 90%iger Schwefelsäure zu zwei linksdrehenden Säuren (Nadeln, F: 85—86° und Prismen, F: 86—87°) isomerisierte, eine bei 81° schmelzende oder eine bei 83° schmelzende linksdrehende Camphancarbonsäure; aus dl-Bornylchlorid entstand analog eine Camphancarbonsäure vom Schmelzpunkt 78—80°, die durch Einw. von 90%iger Schwefelsäure zu einer bei 93—94° schmelzenden Säure isomerisiert wurde; Bornylchlorid (F: 126°; $[\alpha]_D$: —21,66°), das aus l-Pinen und Chlorwasserstoff in alkoh. Lösung bei 75—80° erhalten worden war, ergab bei gleicher Behandlung eine rechtsdrehende Camphancarbonsäure (F: 76—78°; Kp_{16}: 157—158°), die sich beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge oder mit 90%iger Schwefelsäure zu einer linksdrehenden Säure vom Schmelzpunkt 88—89° isomerisierte; diese linksdrehende Säure erhielten auch GRIGNARD, BELLET (*C. r.* **155**, 46; G., B., COURTOT, *A. ch.* [9] **12**, 375), als sie das aus dem letztgenannten Bornylchlorid durch Umsetzung mit Magnesium und Dicyan entstandene rechtsdrehende Nitril (F: 157—158°) mit alkoh. Kalilauge verseiften.

6. ***1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(3), Camphan-carbonsäure-(3)*** „Hydrobornylencarbonsäure" $C_{11}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 77*). Sterisch mit d-Campher zusammenhängend; vgl. BREDT, PERKIN, *Soc.* **103**, 2195; *J. pr.* [2] **89**, 223. — *B.* Durch Reduktion von 2-Jod-camphan-carbonsäure-(3) mit Kaliumamalgam und CO_2 in Wasser (B., HILBING, *J. pr.* [2] **84**, 785; vgl. B., *A.* **366**, 60). Durch Reduktion von d-Bornylencarbonsäure-(3) (S. 50) mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidem Palladium in Methanol (B., P., *Soc.* **103**, 2199; *J. pr.* [2] **89**, 232). — Tafeln (aus Essigsäure). F: 90—92° (B., P.). Kp_{22}: 171° (B., H.). — Überführung in l-Epicampher: B., P., *Soc.* **103**, 2199; *J. pr.* [2] **89**, 236.

Chlorid $C_{11}H_{17}OCl = C_8H_{14}\begin{cases}CH_2\\CH\cdot COCl\end{cases}$. *B.* Aus Camphan-carbonsäure-(3) und PCl_5 in Ligroin (BREDT, HILBING, *J. pr.* [2] **84**, 785). — Kp_{14}: 114—115°.

Amid $C_{11}H_{19}ON = C_8H_{14}\begin{cases}CH_2\\CH\cdot CO\cdot NH_2\end{cases}$. *B.* Durch Eintragen des Chlorids in eiskaltes, bei 0° gesättigtes Ammoniak (BREDT, HILBING, *J. pr.* [2] **84**, 785). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 166—167°. — Gibt bei aufeinanderfolgender Behandlung mit Alkalihypobromit und mit salpetriger Säure ein Gemisch von Epiborneolen (B., PERKIN, *Soc.* **103**, 2185; *J. pr.* [2] **89**, 212).

2.3-Dibrom-1.7.7-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(3), 2.3-Dibrom-camphan-carbonsäure-(3) $C_{11}H_{16}O_2Br_2 = C_8H_{14}\begin{cases}CHBr\\CBr\cdot CO_2H\end{cases}$. *B.* Aus d-Bornylen-carbonsäure-(3) und Brom in CCl_4 bei 0° (BREDT, HILBING, *J. pr.* [2] **84**, 784). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 159—160°.

2-Jod-1.7.7-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(3), 2-Jod-camphan-carbonsäure-(3) $C_{11}H_{17}O_2I = C_8H_{14}\begin{cases}CHI\\CH\cdot CO_2H\end{cases}$. *B.* Durch Einleiten von Jodwasserstoff in eine Lösung von d-Bornylen-carbonsäure-(3) in Eisessig (BREDT, HILBING, *J. pr.* [2] **84**, 780). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 129—130°. — Liefert bei der Reduktion mit Kaliumamalgam und CO_2 in Wasser Camphan-carbonsäure-(3). Gibt beim Kochen mit starker Natronlauge d-Bornylen-carbonsäure-(3) und geringe Mengen linksdrehendes Bornylen.

7. ***Inaktive Hydrofenchencarbonsäure*** $C_{11}H_{18}O_2 = C_{10}H_{17}\cdot CO_2H$. *B.* Durch Umsetzung von linksdrehendem oder inaktivem Fenchylchlorid mit Magnesium und Behandlung der Magnesiumverbindung mit CO_2, neben anderen Produkten (KOMPPA, HINTIKKA, *B.* **46**, 646). — Blättchen. Aus linksdrehendem Fenchylchlorid dargestellte Säure schmilzt bei 52—53°, aus inaktivem Fenchylchlorid dargestellte Säure bei 45—46°. Kp_{12}: 130—133°; Kp_{20}: 140—142°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Natriumsalz. Krystalle (aus Wasser).

Amid $C_{11}H_{19}ON = C_{10}H_{17}\cdot CO\cdot NH_2$. Prismen (aus Ligroin). F: 107° (K., H., *B.* **46**, 647). Ziemlich schwer löslich in kaltem Ligroin.

7. Carbonsäuren $C_{12}H_{20}O_2$.

1. ***s-Cyclohexyl-δ-amylen-α-carbonsäure, δ-Hexahydrobenzal-n-valeriansäure*** $C_{12}H_{20}O_2 = C_6H_{11}\cdot CH{:}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus *s*-Oxy-*s*-cyclohexyl-n-capronsäure (Syst. No. 1053) oder deren Lacton (Syst. No. 2460) durch Kochen mit einem Gemisch von 1 Tl. konz. Schwefelsäure und 1½ Tln. Wasser (WALLACH, *A.* **381**, 111; **389**, 176). Aus *s*-Amino-*s*-cyclohexyl-n-capronsäure durch Einw. von salpetriger Säure und Kochen des Reaktionsproduktes mit verd. Schwefelsäure (W., *A.* **389**, 172). — Ölig. Kp_{20}: 182—186°. Mit Wasserdampf schwer flüchtig. — Gibt bei der Oxydation mit alkal. $KMnO_4$-Lösung und mit Chromschwefelsäure δ-Hexahydrobenzoyl-n-valeriansäure (W., *A.* **389**, 173). — $AgC_{12}H_{19}O_2$ (W., *A.* **381**, 111; **389**, 173).

2. ***1.1.2-Trimethyl-cyclopenten-(2)-[α-buttersäure]-(3), α-[2.3.3-Trimethyl-cyclopenten-(1)-yl]-buttersäure, α-Äthyl-β-campholensäure (?)*** $C_{12}H_{20}O_2 = \begin{matrix}(CH_3)_2C\cdot C(CH_3)\\ H_2C\text{——}CH_2\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H(?)$ [1]). *B.* Neben dem Amid (s. u.) durch Verseifung von rechtsdrehendem α-Äthyl-α-campholensäurenitril mit alkoh. Natronlauge (HALLER, LOUVRIER, *A. ch.* [9] **9**, 234). — Nadeln. F: 36°. Kp_{20}: 157°. Optisch inaktiv. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Ligroin.

Amid $C_{12}H_{21}ON = (CH_3)_2C_5H_4\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO\cdot NH_2$ [1]). *B.* s. o. — Blättchen (aus 70%igem Alkohol). F: 62° (HALLER, LOUVRIER, *A. ch.* [9] **9**, 234). Optisch inaktiv. Ist mit Wasserdampf nicht flüchtig.

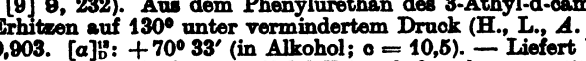
---

[1]) In der oben beschriebenen Säure und ihrem Amid kann auch opt.-inakt. α-Äthyl-α-campholensäure bezw. deren Amid vorliegen; vgl. dazu HALLER, BAUER, *A. ch.* [9] **8**, 144.

3. ***1.1.2-Trimethyl-cyclopenten-(2)-[a-buttersäure]-(5), a-[2.2.3-Trimethyl-cyclopenten-(3)-yl]-buttersäure, a-Äthyl-a-campholensäure*** $C_{12}H_{20}O_2 =$  .

Nitril $C_{12}H_{19}N = (CH_3)_2C_5H_4 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CN$. Rechtsdrehende Form. *B.* Beim Erhitzen von 3-Äthyl-d-campher-oxim mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (Haller, Louvrier, *A. ch.* [9] 9, 232). Aus dem Phenylurethan des 3-Äthyl-d-campher-oxims (Syst. No. 1631) durch Erhitzen auf 130° unter vermindertem Druck (H., L., *A. ch.* [9] 9, 233). — Kp_{11}: 110°. D_4^{15}: 0,903. $[\alpha]_D^{15}$: +70° 33′ (in Alkohol; c = 10,5). — Liefert bei der Verseifung mit alkoh. Natronlauge opt.-inaktive a-[2.3.3-Trimethyl-cyclopenten-(1)-yl]-buttersäure(?) und deren Amid.

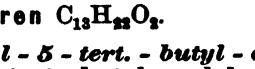
8. Carbonsäuren $C_{13}H_{22}O_2$.

1. ***1-Methyl-5-tert.-butyl-cyclohexen-(1 oder 2)-essigsäure-(2), [2-Methyl-4-tert.-butyl-cyclohexen-(1 oder 6)-yl]-essigsäure*** $C_{13}H_{22}O_2 =$  .

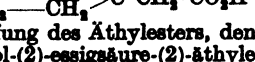
B. Durch Verseifung des Äthylesters, den man durch Einw. von P_2O_5 auf 1-Methyl-5-tert.-butyl-cyclohexanol-(2)-essigsäure-(2)-äthylester in Benzol erhält (Darzens, Rost, *C. r.* 153, 774). — Kp_{10}: 174—177°.

Äthylester $C_{15}H_{26}O_2 = (CH_3)_3C \cdot C_6H_7(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. o. — Kp_{10}: 136° bis 139° (D., R., *C. r.* 153, 774). — Gibt mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel 2-Methyl-4-tert.-butyl-cyclohexylessigsäureäthylester.

Chlorid $C_{13}H_{21}OCl = (CH_3)_3C \cdot C_6H_7(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COCl$. Kp_3: 127—128° (D., R., *C. r.* 153, 774).

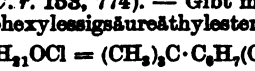
2. ***a-[2.3.3-Trimethyl-cyclopenten-(1)-yl]-n-valeriansäure, a-Propyl-β-campholensäure (?)*** $C_{13}H_{22}O_2 =$  [1]. *B.* Neben dem Amid beim Verseifen von rechtsdrehendem a-Propyl-a-campholensäurenitril mit alkoh. Natronlauge (Haller, Louvrier, *A. ch.* [9] 9, 246). — Kp_{12}: 160°. Optisch inaktiv.

Amid $C_{13}H_{23}ON = (CH_3)_2C_5H_4 \cdot CH(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ [1]. *B.* s. o. — Kp_{12}: 173° (H., L., *A. ch.* [9] 9, 246). Optisch-inaktiv.

3. ***a-[2.2.3-Trimethyl-cyclopenten-(3)-yl]-n-valeriansäure, a-Propyl-a-campholensäure*** $C_{13}H_{22}O_2 =$  .

Nitril $C_{13}H_{21}N = (CH_3)_2C_5H_4 \cdot CH(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CN$. Rechtsdrehende Form. *B.* Aus 3-Propyl-d-campher-oxim und konz. Salzsäure auf dem Wasserbade (Haller, Louvrier, *A. ch.* [9] 9, 244). — Kp_{11}: 124°. D_4^{15}: 0,907. $[\alpha]_D^{15}$: +46° 31′ (in Alkohol; c = 22,6). — Liefert bei der Verseifung mit alkoh. Natronlauge inakt. a-Propyl-β-campholensäure(?) (s. o.) und deren Amid.

9. ω-[Cyclopenten-(2)-yl]-decan-a-carbonsäure, Hydnocarpussäure

$C_{16}H_{28}O_2 =$  *(S. 79)* [2]. *V.* Im Öl der Samen von Hydnocarpus venenata Gaertner (Brill, *C.* 1917 I, 415). — Isolierung aus dem Öl der Samen von Hydnocarpus Wighthiana („Cardamomöl", Marattifett): Lendrich, Koch, Schwarz, *C.* 1911 II, 1953; vgl. Thoms, Müller, *C.* 1911 II, 1163. — F: 60,4° (L., K., Schw.), 60° (Th., M.), 59—60° (B.). $[\alpha]_D^{15}$: +70,0° (L., K., Schw.); $[\alpha]_D^{15}$: +67,26° (in Chloroform; c = 3,4) (B.). — Über die pharmakologische Wirkung der Hydnocarpussäure vgl. H. Staub in J. Houben, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 893. Bewirkt bei Hunden Erbrechen (L., K., Schw., *Z. Nahr.-Genußm.* 22 [1911], 455).

---

[1]) In der oben beschriebenen Säure und ihrem Amid kann auch opt.-inakt. a-Propyl-a-campholensäure bezw. deren Amid vorliegen; vgl. dazu Haller, Bauer, *A. ch.* [9] 8, 144.

[2]) Zur Konstitution vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] Shriner, Adams, *Am. Soc.* 47, 2727.

10. μ-[Cyclopenten-(2)-yl]-dodecan-α-carbonsäure, Chaulmoograsäure $C_{18}H_{32}O_2 = \begin{matrix} HC:CH \\ H_2C\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO_2H$ *(S. 80)*[1]. *V.* Im Öl der Samen von Hydnocarpus venenata Gaertner (Brill, *C.* 1917 I, 415). — Isolierung aus dem Öl der Samen von Hydnocarpus Wightiana („Cardamomöl", Marattifett): Lendrich, Koch, Schwarz, *Z. Nahr.-Genußm.* 22, 448; *C.* 1911 II, 1953; vgl. Thoms, Müller, *C.* 1911 II, 1163; Isolierung aus Chaulmoograöl: Th., M.; L., K., Schw.; Ostromysslenski, Bergman, *Ж.* 47, 322; *C.* 1916 I, 695. — Silberglänzende Blättchen oder Nadeln (aus 90%igem Alkohol). F: 69,0° (L., K., Schw.), 68,5—69,5° (Th., M.), 68° (Br.), 67,5—68,5° (O., Be.). $[\alpha]_D^{20}$: +61,9° (L., K., Schw.); $[\alpha]_D^{20}$: +59,75° (in Chloroform; c = 4,1) (Br.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (L., K., Schw.; O., Be.). — Addiert in Chloroform-Lösung 2 Atome Brom (O., Be., *Ж.* 47, 333; *C.* 1916 I, 695). Überführung in eine Oxysäure durch Behandlung mit konz. Schwefelsäure und mit Wasser: O., Be., *Ж.* 47, 333; *C.* 1916 I, 695. Gibt mit Tetranitromethan eine gelbe Färbung (O., Be., *Ж.* 47, 333; *C.* 1916 I, 695). — Über die pharmakologische Wirkung der Chaulmoograsäure und ihrer Ester vgl. H. Staub in J. Houben, Fortschritte der Heilstoffchemie, 2. Abt. Bd. I [Berlin-Leipzig 1930], S. 887. Über Giftwirkungen der Chaulmoograsäure vgl. Th., M., *Z. Nahr.-Genußm.* 22, 233; L., K., Schw., *Z. Nahr.-Genußm.* 22, 455. — $Cu(C_{18}H_{31}O_2)_2$. Dunkelgrün bis grünblau, amorph. F: 69,5—70,5° (O., Be., *Ж.* 47, 328; *C.* 1916 I, 695). Leicht löslich in kaltem Äther, Benzol, Benzin, Chloroform, Aceton und CS_2, sehr wenig löslich in siedendem Alkohol und CCl_4, unlöslich in Wasser. Löslich in Ölsäure (zu 3—4%) und in fetten Ölen. Geht beim Aufbewahren in Substanz oder in Lösung, besonders rasch in Ölsäure, in eine in sämtlichen Lösungsmitteln unlösliche Form über. — Physiologisches Verhalten des Kupfersalzes: O., *Ж.* 47, 335; *C.* 1916 I, 696.

Äthylester $C_{20}H_{36}O_2 = C_5H_7\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 80)*. *B.* [Aus der Säure ... (Power, Gornall, *Soc.* 85, 845); vgl. a. Bayer & Co., D. R. P. 216092; *C.* 1910 I, 68; *Frdl.* 9, 1114). — Mercurierung: B. & Co., D. R. P. 245571; *C.* 1912 I, 1407; *Frdl.* 10, 1270.

3. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_2$.

1. 1-Methyl-cyclohexadien-(2.4)-carbonsäure-(2), 2-Methyl-$\Delta^{4.6}$-dihydrobenzoesäure, $\Delta^{4.6}$-Dihydro-o-toluylsäure $C_8H_{10}O_2 =$ $HC\!\!<\!\!\begin{matrix} CH_2\cdot CH(CH_3) \\ CH \end{matrix}\!\!-\!\!\begin{matrix} \\ CH \end{matrix}\!\!>\!C\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen aus 2-Methylcyclohexanol-(5)-carbonsäure-(1) durch aufeinanderfolgende Einw. von rauchender Bromwasserstoffsäure, Veresterung mit alkoh. Schwefelsäure, Einw. von Diäthylanilin und Verseifung mit methylalkoholischer Kalilauge (Perkin, *Soc.* 99, 758). — Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 128°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in heißem Petroläther, leicht in warmem Chloroform. — Gibt mit 2 Atomen Brom in Chloroform bei —10° 2.5-Dibrom-1-methyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(2).

2. Carbonsäuren $C_9H_{12}O_2$.

1. ***Cyclohexyl-propiolsäure, Cyclohexylacetylen-carbonsäure*** $C_9H_{12}O_2 = C_6H_{11}\cdot C{:}C\cdot CO_2H$ *(S. 82)*. Kp_{12}: 152—153° (Jegorowa, *Ж.* 43, 1122; *C.* 1912 I, 1010).

2. ***[3-Methyl-cyclohexen-(2)-yliden]-essigsäure*** $C_9H_{12}O_2 =$ $H_2C\!\!<\!\!\begin{matrix} CH_2\!-\!CH_2 \\ C(CH_3){:}CH \end{matrix}\!\!>\!C{:}CH\cdot CO_2H$ *(S. 82, No. 2)*. Zur Konstitution vgl. Auwers, Peters, *B.* 43, 3094.

Äthylester $C_{11}H_{16}O_2 = CH_2\cdot C_6H_7{:}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 82)*. *B.* Man setzt 1-Methylcyclohexen-(1)-on-(3) mit Bromessigsäureäthylester und Zink in Benzol um und erhitzt das Reaktionsprodukt mit Kaliumbisulfat auf 160—170° (Auwers, Eisenlohr, *J. pr.* [2] 84, 88). — Kp_{15}: 133,5—135° (Au., Ei.). $D_4^{18.8}$: 0,9987; $n_\alpha^{17.8}$: 1,5265; $n_D^{17.8}$: 1,5331; $n_\beta^{17.8}$: 1,5515; $n_\gamma^{17.8}$: 1,5694 (Au., Ei.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1477 kcal/Mol (Roth, *Z. El. Ch.* 17, 793).

[1] Zur Konstitution vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] Shriner, Adams, *Am. Soc.* 47, 2727. — Chaulmoograsäure ist von Ostromysslenski, Bergman (*Ж.* 47, 318; *C.* 1916 I, 695) als $C_{18}H_{34}O_2$ formuliert und als Gynocardsäure bezeichnet worden; den Namen Gynocardsäure hat Moss (*Pharm. J.* [3] 10 [1879/80], 253; vgl. a. Petit, *J. Pharm. Chim.* [5] 26 [1892], 445; Schindelmeiser, *C.* 1904 I, 1607) für eine von Power, Gornall (*Soc.* 85, 851) als Gemisch erkannte Säure aus Chaulmoograöl benutzt.

3. ***1.4-Dimethyl-cyclohexadien-(1.3)-carbonsäure-(2)*** $C_9H_{12}O_2$ = $H_2C<\begin{matrix}C(CH_3):CH\\CH_2\cdot C(CH_3)\end{matrix}>C\cdot CO_2H$ *(S. 82)*. *B.* Zur Bildung durch Erwärmen von Dichlor-*a.β*-pulenenon mit alkoh. Kalilauge (AUWERS, HESSENLAND, *B.* 41, 1822) vgl. a. v. AUWERS, HINTERSEBER, *B.* 48, 1369. — F: 41—42° (v. AU., HI., *B.* 48, 1359). Kp_{14}: 139—140°; $D_4^{18,5}$: 1,0446 (unterkühlt); $n_\alpha^{18,5}$: 1,4902; $n_D^{18,5}$: 1,494; $n_\beta^{18,5}$: 1,5033; $n_\gamma^{18,5}$: 1,5116 (unterkühlt) (v. AU., HI., *B.* 48, 1370). — Gibt beim Erhitzen auf 120—125° im Wasserstoffstrom 1.4-Dimethyl-cyclohexadien-(1.3) (v. AU., HI., *B.* 48, 1372). Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Amylalkohol 1.4-Dimethyl-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(2) (v. AU., HI., *B.* 48, 1370).

Methylester $C_{10}H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 83)*. Kp_{14}: 89,5—90°; $D_4^{16,6}$: 0,9976; $n_\alpha^{16,6}$: 1,4734; $n_D^{16,6}$: 1,4768; $n_\beta^{16,6}$: 1,4854; $n_\gamma^{16,6}$: 1,4930 (AUWERS, EISENLOHR, *J. pr.* [2] 84, 90). — Liefert bei der Einw. von Brom in Chloroform und Reduktion des entstandenen Bromids mit Natrium in feuchtem Äther 1.4-Dimethyl-cyclohexadien-(1.3) (v. AUWERS, HINTERSEBER, *B.* 48, 1372).

4. ***1.2.3-Trimethyl-cyclopentadien-(2.4)-carbonsäure-(1)(?), Dehydrolaurolensäure*** $C_9H_{12}O_2$ = $\begin{matrix}CH_3\cdot C:C(CH_3)\\HC=CH\end{matrix}>C(CH_3)\cdot CO_2H(?)$. Zur Konstitution vgl. BREDT, *A.* 395, 34. — *B.* Durch Einw. von 1 Mol Brom auf das Dichlorid der rechtsdrehenden 1.2.2-Trimethyl-cyclopenten-(3)-dicarbonsäure-(1.3) bei 100° im Einschlußrohr und Erwärmen des Reaktionsproduktes mit Sodalösung (BREDT, *A.* 395, 62). — Nadeln (aus Aceton oder verd. Alkohol). F: 149°. Mit Wasserdampf flüchtig. — Wird bei der Oxydation mit $KMnO_4$ unter Bildung von Essigsäure, Ameisensäure und CO_2 zerstört.

3. Carbonsäuren $C_{10}H_{14}O_2$.

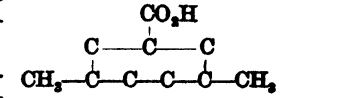
1. ***1.5-Dimethyl-cycloheptadien-(1.5)-carbonsäure-(3)*** $C_{10}H_{14}O_2$ = $H_2C\cdot C(CH_3):CH$ / $HC:C(CH_3)\cdot CH_2$ > $CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1.5-Dimethyl-cycloheptatrien-(1.3.5)-carbonsäure-(3) durch Reduktion mit Natriumamalgam in Natriumbicarbonat-Lösung bei 0° (BUCHNER, SCHULZE, *A.* 377, 278). — Nicht rein erhalten. Nadeln. F: ca. 38—40°. — Geht beim Kochen mit 20%iger Natronlauge in 1.5-Dimethyl-cycloheptadien-(2.5)-carbonsäure-(3) über. Liefert mit Bromwasserstoff in Eisessig x.x-Dibrom-1.5-dimethyl-cycloheptan-carbonsäure-(3).

Amid $C_{10}H_{15}ON = (CH_3)_2C_7H_7\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Wasser). F: ca. 142° (BUCHNER, SCHULZE, *A.* 377, 278). — Wird an der Luft gelb.

2. ***1.5-Dimethyl-cycloheptadien-(2.5)-carbonsäure-(3)*** $C_{10}H_{14}O_2$ = $H_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CH$ / $HC:C(CH_3)\cdot CH_2$ > $C\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1.5-Dimethyl-cycloheptadien-(1.5)-carbonsäure-(3) beim Kochen mit 20%iger Natronlauge (BUCHNER, SCHULZE, *A.* 377, 279). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 82°.

Amid $C_{10}H_{15}ON = (CH_3)_2C_7H_7\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 147—148° (BUCHNER, SCHULZE, *A.* 377, 279). — Färbt sich an der Luft gelb.

3. ***1.5-Dimethyl-cycloheptadien-(x.x)-carbonsäure-(3)*** $C_{10}H_{14}O_2$. Struktur des Kohlenstoffskeletts s. nebenstehende Formel.



x.x-Dibrom-1.5-dimethyl-cycloheptadien-(x.x)-carbonsäure-(3) $C_{10}H_{12}O_2Br_2 = (CH_3)_2C_7H_5Br_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1.5-Dimethyl-cycloheptatrien-(1.3.5)-carbonsäure-(3) und 2 Atomen Brom in CS_2 (BUCHNER, SCHULZE, *A.* 377, 277). — Nadeln (aus Ligroin). Färbt sich bei 110° gelb; F: 126° (Zers.).

4. ***γ-Cyclohexyl-α-propin-α-carbonsäure, Cyclohexyl-tetrolsäure*** $C_{10}H_{14}O_2$ = $C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot C\equiv C\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von CO_2 auf die Natriumverbindung des γ-Cyclohexyl-α-propins (DE RESSÉGUIER, *Bl.* [4] 7, 434). — Krystalle (aus CCl_4). F: 74—75°.

Methylester $C_{11}H_{16}O_2 = C_6H_{11}\cdot CH_2\cdot C\equiv C\cdot CO_2\cdot CH_3$. Kp_{15}: 135°; D^0: 1,010; D^{16}: 0,9978; n_D^{15}: 1,4835 (DE R., *Bl.* [4] 7, 434).

5. *4-Isopropenyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1), Perillasäure, „Dihydrocuminsäure“* $C_{10}H_{14}O_2 = \frac{CH_2}{CH_3}\!>\!C\cdot HC\!<\!\frac{CH_2\cdot CH}{CH_2\cdot CH_2}\!>\!C\cdot CO_2H$ *(S. 85, No. 5).* **Linksdrehende Form.** *B.* Durch Oxydation von linksdrehendem Perillaaldehyd (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 103) mit Silberoxyd oder mit Chromschwefelsäure (Schimmel & Co., Ber. Okt. 1910, 136; *C.* 1910 II, 1758). Man kocht das Oxim des linksdrehenden Perillaaldehyds mit Acetanhydrid und Natriumacetat und verseift das entstandene Nitril (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (Semmler, Zaar, *B.* 44, 55). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 130—131° (S., Z.), 130° (Sch. & Co.). Kp_{10}: 164—165° (S., Z.). α_D: —20° (25%ige alkoh. Lösung; l = 10 cm) (S., Z.). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Amylalkohol Dihydroperillasäure (S. 34) (S., Z.). Liefert mit Brom in Chloroform Perillasäuredibromid (S. 34) (S., Z.).

Nitril $C_{10}H_{13}N = CH_2{:}C(CH_3)\cdot C_6H_8\cdot CN$. *B.* s. o. — Kp_{11}: 116—118°; D^{20}: 0,9439; n_D^{20}: 1,4978; α_D: —115° (l = 10 cm) (Semmler, Zaar, *B.* 44, 55).

6. *5-Methyl-2-äthyl-cyclohexadien-(1.5)-carbonsäure-(1)* $C_{10}H_{14}O_2 = H_2C\!<\!\frac{C(CH_3){=}CH}{CH_2\cdot C(C_2H_5)}\!>\!C\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1-Methyl-1-dichlormethyl-4-äthyl-cyclohexen-(3)-on-(2) durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (v. Auwers, Hinterseber, *B.* 48, 1374; vgl. Auwers, v. d. Heyden, *B.* 42, 2417). — Wurde nicht völlig chlorfrei erhalten. Kp_{12}: 152,5—153°. $D_4^{14,8}$: 1,0283. $n_\alpha^{14,8}$: 1,4950; $n_b^{14,8}$: 1,499; $n_\beta^{14,8}$: 1,5083; $n_\gamma^{14,8}$: 1,5168.

7. *[3.5-Dimethyl-cyclohexen-(2)-yliden]-essigsäure* $C_{10}H_{14}O_2 = H_2C\!<\!\frac{C(CH_3){=}CH}{CH(CH_3)\cdot CH_2}\!>\!C{:}CH\cdot CO_2H$ *(S. 85, No. 7).* Zur Konstitution vgl. Auwers, Peters, *B.* 43, 3097. — *B.* Der Äthylester (s. u.) entsteht beim Erhitzen von 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-ol-(5)-essigsäure-(5)-äthylester mit $KHSO_4$ auf 160—170°; man verseift durch 3-stdg. Kochen mit etwas mehr als 1 Mol Natriumäthylat in (vermutlich wasserhaltigem) Alkohol (Au., P., *B.* 43, 3104, 3106; vgl. Wallach, *A.* 323, 142). — Gelbliche Krystalle (aus Ligroin). F: 153—154° (Au., P.), 153° (Wallach, *A.* 414, 231). — Gibt beim Erhitzen auf 200° im Rohr 1.5-Dimethyl-3-methylen-cyclohexen-(1) (Au., P., *B.* 43, 3106; vgl. W., *A.* 323, 144). Liefert bei der katalytischen Hydrierung 3.5-Dimethyl-cyclohexylessigsäure (W., *A.* 414, 231). Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Natriumbicarbonat-Lösung 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(4)-essigsäure-(5) (Au., P., *B.* 43, 3107; v. Auwers, Treppmann, *B.* 48, 1382). Gibt bei Einw. von Brom in Chloroform und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Sodalösung 3.5-Dimethyl-phenylessigsäure (Au., P., *B.* 43, 3108).

Äthylester $C_{12}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C_6H_6{:}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 85).* *B.* s. o. — Kp_{18}: 145—147° (Auwers, Peters, *B.* 43, 3105). $D_4^{20,6}$: 0,9701 (Au., P.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1631 kcal/Mol (Roth, *Z. El. Ch.* 17, 793). $n_\alpha^{20,6}$: 1,5124; $n_b^{20,6}$: 1,5185; $n_\beta^{20,6}$: 1,5342; $n_\gamma^{20,6}$: 1,5495 (Au., P.). — Gibt mit Methylmagnesiumjodid 1.3-Dimethyl-5-[β-oxy-isobutyliden]-cyclohexen-(3) (Au., P., *B.* 43, 3109).

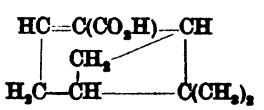
8. *2.2.3-Trimethyl-bicyclo-[0.1.3]-hexen-(3)-carbonsäure-(6), „Cyclocampholensäure“* $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3\cdot C\!<\!\frac{C(CH_3)_2\cdot CH}{CH\text{——}CH}\!>\!CH\cdot CO_2H$. **Optisch-aktive Form.**

B. Man destilliert das Oxim des β-Pericyclocamphanons (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 105) mit verd. Schwefelsäure und verseift das erhaltene Nitril durch mehrtägiges Erhitzen mit alkoh. Kalilauge (Bredt, Holz, *J. pr.* [2] 95, 157). — Blätter (aus verd. Alkohol). F: 108—110°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in sodaalkalischer Lösung in der Kälte Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-[α-isobuttersäure]-(3). — $AgC_{10}H_{13}O_2$.

Äthylester $C_{12}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der Cyclocampholensäure und Äthyljodid bei 100° (Bredt, Holz, *J. pr.* [2] 95, 157). — $Kp_{14,5}$: 111—112° (B., H.). $D_4^{14,4}$: 0,9794; $n_b^{14,4}$: 1,4738 (B., H.). $D_4^{13,5}$: 0,9773; $n_\alpha^{13,5}$: 1,4694; $n_b^{13,5}$: 1,473; $n_\beta^{13,5}$: 1,4802; $n_\gamma^{13,5}$: 1,4868 (v. Auwers, bei B., H., *J. pr.* [2] 95, 158). $[\alpha]_b^{14,5}$: —105,98° (unverd.) (B., H.).

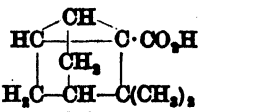
Nitril $C_{10}H_{13}N = (CH_3)_2C_6H_4\cdot CN$. *B.* s. o. bei Cyclocampholensäure. — Zähe paraffinartige Masse. F: ca. 78—80°; Kp_{17}: 111—111,5° (Bredt, Holz, *J. pr.* [2] 95, 157).

9. *6.6-Dimethyl-bicyclo-[1.1.3]-hepten-(2)-carbonsäure-(2), Myrtensäure* $C_{10}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 86).* *B.* (Das Nitril entsteht .... (Semmler, Bartelt, *B.* 40, 1371); S., Zaar, *B.* 44, 817). — F: 54°. Kp_9: 149—152°. D^{22}: 1,0712; n_D: 1,5062 (unterkühlt).



Nitril $C_{10}H_{13}N = (CH_3)_2C_7H_7\cdot CN$ *(S. 86).* $Kp_{3,5}$: 95—98°; D^{22}: 0,9598; n_D: 1,4925; α_D: +55° (l = 10 cm) (Semmler, Zaar, *B.* 44, 817).

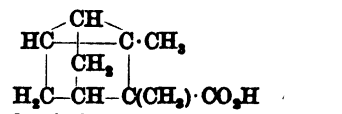
10. ***2.2-Dimethyl-3.6-methylen-bicyclo-[0.1.3]-hexan-carbonsäure-(1), Dehydrocamphenilsäure, Tricyclensäure*** („Tricyclencarbonsäure") $C_{10}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 86)*. — Zur Konstitution vgl. auch BREDT, MAY, *Ch. Z.* **34**, 66; SEMMLER, ZAAR, *B.* **44**, 462; KOMPPA, *B.* **62**, 1366. — *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Oxydation von Isocamphan (Ergw. Bd. V, S. 52) mit Salpetersäure (D: 1,4) bei 100° (LIPP, *A.* **382**, 295). In geringer Menge durch Leiten von Stickoxyden in ein Gemisch von Camphen und Ligroin bei Eiskühlung und Kochen des Reaktionsproduktes mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (KOMPPA, HINTIKKA, *A.* **387**, 298). Aus der Verbindung $C_{10}H_{15}ON$ (s. bei Camphen, Ergw. Bd. V, S. 84) durch Einw. von rauchender Salzsäure bei 120° oder durch Erhitzen mit 38%iger Schwefelsäure (KONOWALOW, *Ж.* **34** II, 44; **38**, 719; *C.* **1907** I, 42). Aus 2-Brom-7.7-dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(1) beim Kochen mit Sodalösung (BREDT, MAY, *Ch. Z.* **34**, 65). Aus 7.7-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2)-carbonsäure-(1) bei der trocknen Destillation oder beim Kochen mit verd. Mineralsäuren (B., M., *Ch. Z.* **34**, 66; vgl. LIPP, *A.* **402**, 344). Bei der Einw. von siedender verdünnter Schwefelsäure auf 7.7-Dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2)-carbonsäure-(1)-hydroxylamid, dessen Schwefelsäureester durch Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure auf ω-Nitrocamphen („Camphenilnitrit", Ergw. Bd. V, S. 85) entsteht (LIPP, *A.* **402**, 355; vgl. BREDT, MAY, *Ch. Z.* **33**, 1265; D. R. P. 225709; *C.* **1910** II, 1008; *Frdl.* **10**, 1307). Aus dem Methylester-oxim der 2-Methoxy-7.7-dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(1) bei kurzem Aufkochen mit 50%iger Schwefelsäure (L., *A.* **402**, 361). — Blätter (aus verd. Aceton). Rhombisch (MOYCHO, Dissertation [Göttingen 1905], S. 39). F: 150—150,5° (korr.) (L., *A.* **402**, 355), 152° (S., Z., *B.* **44**, 462). — Liefert mit rauchender Bromwasserstoffsäure bei 0° 2-Brom-7.7-dimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(1) (S. 38) (B., M., *Ch. Z.* **34**, 65).



Methylester $C_{11}H_{16}O_2 = (CH_3)_2C_7H_7 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Tricyclensäure und Methyljodid (SEMMLER, ZAAR, *B.* **44**, 463). — F: 45,5°. Kp_{14}: 98°.

Äthylester $C_{12}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C_7H_7 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 86)*. D_4^{18}: 1,0170; $D_4^{20,4}$: 1,0143; $n_\alpha^{17,7}$: 1,4697; $n_D^{17,7}$: 1,4725; $n_\beta^{17,7}$: 1,4787; $n_\gamma^{17,7}$: 1,4841; $n_\alpha^{20,3}$: 1,4689; $n_D^{20,3}$: 1,4714; $n_\beta^{20,3}$: 1,4777; $n_\gamma^{20,3}$: 1,4830 (AUWERS, *A.* **387**, 248).

11. ***1.2-Dimethyl-3.6-methylen-bicyclo-[0.1.3]-hexan-carbonsäure-(2)*** $C_{10}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel.



a) ***Höherschmelzende 1.2-Dimethyl-3.6-methylen-bicyclo-[0.1.3]-hexan-carbonsäure-(2), Teresantalsäure*** $C_{10}H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_7H_7 \cdot CO_2H$ *(S. 87)*[1]). Wird am besten durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt (RUPE, TOMI, *B.* **49**, 2567). — $[\alpha]_D^{20}$: —76,6° (in Benzol; p = 10); Rotationsdispersion in Benzol-Lösung: R., T., *B.* **49**, 2574. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln; 1 g löst sich bei Zimmertemperatur in ca. 1300 cm³ Wasser (R., T., *B.* **49**, 2567, 2574). — Einw. von Thionylchlorid: R., T., *B.* **49**, 2566. Wird beim Kochen mit Chinolin oder Anilin nicht verändert (R., T., *B.* **49**, 2575). — $Ca(C_{10}H_{13}O_2)_2 + 1^1/_2\ H_2O$. Zersetzt sich beim Erwärmen auf 100° unter Braunfärbung. — $Sr(C_{10}H_{13}O_2)_2 + 5^1/_2\ H_2O$. — $Ba(C_{10}H_{13}O_2)_2 + 6\ H_2O$.

Methylester $C_{11}H_{16}O_2 = (CH_3)_2C_7H_7 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 87)*. *B.* Aus Teresantalsäure durch Behandlung mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung (RUPE, TOMI, *B.* **49**, 2568) oder durch Umsetzung des Silbersalzes mit Methyljodid (R., T., *B.* **49**, 2569). — Kp_{12}: 88,5—89,5°. D_4^{20}: 1,0305. $[\alpha]_D^{20}$: —60,79° (unverd.), —63,6° (in Benzol; p = 10); Rotationsdispersion des unverd. Esters und der benzolischen Lösung: R., T. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt mit Brom ein gelbes, öliges, nicht destillierbares Dibromid $C_{11}H_{16}O_2Br_2$ (R., T., *B.* **49**, 2576). Liefert mit Chlorwasserstoff Hydrochlorteresantalsäuremethylester (S. 38), mit Bromwasserstoff Hydrobromteresantalsäuremethylester (S. 38) (R., T., *B.* **49**, 2569, 2571).

Chlorid $C_{10}H_{13}OCl = (CH_3)_2C_7H_7 \cdot COCl$. Kp_{14}: 100—104° (RUPE, TOMI, *B.* **49**, 2566).

b) ***Niedrigerschmelzende 1.2-Dimethyl-3.6-methylen-bicyclo-[0.1.3]-hexan-carbonsäure-(2), Isoteresantalsäure*** $C_{10}H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_7H_7 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Hydrochlorteresantalsäuremethylester (S. 38) durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (RUPE, TOMI, *B.* **49**, 2574, 2576). Aus Hydrobromteresantalsäuremethylester (S. 38) durch Erwärmen mit Zinkstaub und Eisessig und nachfolgende Verseifung mit alkoh. Kalilauge (R., T., *B.* **49**, 2577). Durch Verseifung des Methylesters (S. 49) mit methylalkoholischer Kalilauge (R., T., *B.*

[1]) Die Konstitution der Teresantalsäure ist nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] von RUZICKA, LIEBL (*Helv.* **2**, 140) bestätigt worden.

49, 2573). — Krystalle. F: 141,5°. Kp_{13}: 145—155°. $[\alpha]_D^{20}$: —127,6° (in Benzol; p = 10); Rotationsdispersion der Lösung in Benzol: R., T., *B.* 49, 2574. 1 g löst sich bei Zimmertemperatur in ca. 960 cm³ Wasser. — Beständig gegen $KMnO_4$. Wird beim Kochen mit Chinolin oder Anilin teils in Teresantalsäure umgelagert, teils unter CO_2-Abspaltung zersetzt. — $Ca(C_{10}H_{13}O_2)_2 + {}^1/_2\,H_2O$. — $Sr(C_{10}H_{13}O_2)_2 + 1^1/_2\,H_2O$. — $Ba(C_{10}H_{13}O_2)_2 + 6^1/_2\,H_2O$.

Methylester $C_{11}H_{16}O_2 = (CH_3)_2C_7H_7\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Hydrobromteresantalsäuremethylester (S. 38) oder von Hydrochlorteresantalsäuremethylester (S. 38) mit Anilin auf 200—210° (Rupe, Tomi, *B.* 49, 2571, 2572, 2573). Aus dem Silbersalz der Isoteresantalsäure und Methyljodid (R., T., *B.* 49, 2572). — Kp_{10}: 91—92°. D_4^{20}: 1,0269. $[\alpha]_D^{20}$: —108,75° (unverd.); Rotationsdispersion: R., T.

12. ***Carbonsäure*** $C_{10}H_{14}O_2 = C_9H_{13}\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Bromisocamphenilansäure (S. 39) mit Sodalösung (Henderson, Heilbron, *Soc.* 99, 1894). — Tafeln (aus verd. Methanol). F: 147°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. Mit Wasserdampf flüchtig. — Reduziert alkal. Permanganatlösung sofort. — $NaC_{10}H_{13}O_2$. Tafeln (aus Wasser).

4. Carbonsäuren $C_{11}H_{16}O_2$.

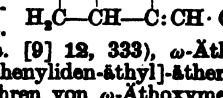
1. ***5-Methyl-2-isopropyl-cyclohexadien-(1.5)-carbonsäure-(1) (?), p-Menthadien-(1.3)-carbonsäure-(3) (?)*** $C_{11}H_{16}O_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot C\langle\begin{matrix}C(CO_2H)\cdot CH\\ CH_2 \quad CH_2\end{matrix}\rangle C\cdot CH_3$ (?). Zur Konstitution vgl. v. Auwers, Hinterseber, *B.* 48, 1366. — *B.* Beim Kochen von 1-Methyl-1-dichlormethyl-4-isopropyl-cyclohexen-(3)-on-(2) mit alkoh. Kalilauge (v. Au., H., *B.* 48, 1374). — Krystalle (aus Petroläther). F: 83° bis 84°. Kp_{12}: ca. 170°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Natriumsalz. Blättchen.

Äthylester $C_{13}H_{20}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_5(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{11}: 128°; D_4^{17}: 0,9772; $n_\alpha^{16.9}$: 1,4959; $n_D^{16.9}$: 1,500; $n_\beta^{16.9}$: 1,5110; $n_\gamma^{16.9}$: 1,5207 (v. Auwers, Hinterseber, *B.* 48, 1375).

2. ***α-[3.5-Dimethyl-cyclohexen-(2)-yliden]-propionsäure*** $C_{11}H_{16}O_2$ = $H_2C\langle\begin{matrix}C(CH_3)=CH\\ CH(CH_3)\cdot CH_2\end{matrix}\rangle C{:}C(CH_3)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{13}H_{20}O_2 = (CH_3)_2C_6H_6{:}C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man setzt 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) mit α-Brom-propionsäure-äthylester und Zink um, zersetzt mit Wasser und erhitzt das Reaktionsprodukt mit $KHSO_4$ auf 160° (v. Auwers, Treppmann, *B.* 48, 1387). — Kp_{12}: 136—138°. $D_4^{16.6}$: 0,9703. $n_\alpha^{15.7}$: 1,5023; $n_D^{15.7}$: 1,508; $n_\beta^{15.7}$: 1,5214; $n_\gamma^{15.7}$: 1,5344.

3. ***Camphen-ω-carbonsäure,*** „Camphenylidenessigsäure" $C_{11}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. Optisch-aktive Form. *B.* Durch Einw. von CO_2 auf die Magnesiumverbindung des ω-Brom-d-camphens (Langlois, *A. ch.* [9] 12, 269). Bei der Oxydation von rechtsdrehendem ω-Chlormethyl-camphen (L., *A. ch.* [9] 12, 311), rechtsdrehendem ω-Oxymethyl-camphen (L., *A. ch.* [9] 12, 333), ω-Äthoxymethyl-camphen (L., *A. ch.* [9] 12, 315) und von Bis-[β-camphenyliden-äthyl]-äther (L., *A. ch.* [9] 12, 302) mit Chromsäure. Bei mehrjährigem Aufbewahren von ω-Äthoxymethyl-camphen (L., *A. ch.* [9] 12, 317). — Krystalle (aus Alkohol). F: 124—125°; Kp_{19}: 181° (L., *A. ch.* [9] 12, 270, 333, 334). — Gibt beim Erhitzen unter Rückfluß inakt. Camphen (L., *A. ch.* [9] 12, 334). Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ rechtsdrehendes Campheniion und Oxalsäure (L., *A. ch.* [9] 12, 271, 337). Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Isoamylalkohol opt.-inakt. Camphenilylessigsäure (L., *A. ch.* [9] 12, 341).



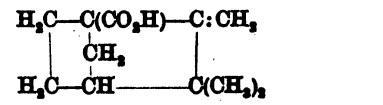
Äthylester $C_{13}H_{20}O_2 = C_9H_{14}{:}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Camphen-ω-carbonsäure mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (Langlois, *A. ch.* [9] 12, 336). — Kp_{22}: 150°. D^{20}: 1,008.

Chlorid $C_{11}H_{15}OCl = C_9H_{14}{:}CH\cdot COCl$. *B.* Aus Camphen-ω-carbonsäure und PCl_5 unter Eiskühlung (Langlois, *A. ch.* [9] 12, 338). — Kp_{15}: 145°.

Amid $C_{11}H_{17}ON = C_9H_{14}{:}CH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Nitril (S. 50) beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (Langlois, *A. ch.* [9] 12, 329). Aus dem Chlorid (s. o.) und wäßr. Ammoniak (L., *A. ch.* [9] 12, 340). — Krystalle (aus Äther). F: 192°. Schwer löslich in Äther, löslich in Alkohol, durch Wasser fällbar. — Wird beim Erhitzen mit Schwefelsäure oder bei der Einw. von salpetriger Säure nicht angegriffen.

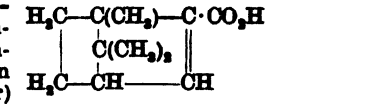
Nitril, ω-Cyan-camphen $C_{11}H_{15}N = C_9H_{14}:CH\cdot CN$. *B.* Aus dem Oxim des rechtsdrehenden ω-Formyl-camphens (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 107) beim Kochen mit Acetanhydrid (Langlois, *A. ch.* [9] **12**, 329). — Kp_8: 132°; Kp_{10}: 140°. D^{15}: 0,987; D^{20}: 0,983. $[\alpha]_D$: +110°. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge das Amid (S. 49).

4. ***3.3-Dimethyl-2-methylen-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(1), Camphencarbonsäure*** $C_{11}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Houben, Pfankuch, *B.* **59**, 956. — *B.* Beim Kochen von 2-Chlor-camphan-carbonsäure-(2)-methylester mit 20%iger methylalkoholischer Kalilauge (H., Willfroth, *B.* **46**, 2294, 2535). — Ist vielleicht ein Gemisch von aktiver und inaktiver Form (vgl. H., Pf.). Nadeln (aus verd. Methanol). F: 105°; Kp_{11}: 149—151° (H., W., *B.* **46**, 2294). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, etwas löslich in Wasser. Mit Wasserdampf sehr leicht flüchtig. — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Camphenonsäure (Syst. No. 1285) (H., W., *B.* **46**, 2298; vgl. H., Pf., *B.* **59**, 959, 2285 Anm.). Gibt mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in Eisessig 2.3.3-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(1) (H., Pf., *B.* **59**, 960; vgl., H., W., *B.* **46**, 2537).



Amid $C_{11}H_{17}ON = C_{10}H_{15}\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Thionylchlorid und Ammoniak auf das beim Kochen von 2-Chlor-camphan-carbonsäure-(2)-methylester mit methylalkoholischer Kalilauge entstehende Säuregemisch (Houben, Willfroth, *B.* **46**, 2533). Bei der Destillation von 2-Chlor-camphan-carbonsäure-(2)-amid mit Wasserdampf (H., W., *B.* **46**, 2291). — Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 210°; fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln außer absol. Alkohol (H., W., *B.* **46**, 2291). — Gibt mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig 2.3.3-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan-carbonsäure-(1)-amid (H., W., *B.* **46**, 2533). Liefert mit rauchender Salzsäure in der Kälte das Hydrochlorid des 2-Chlor-camphan-carbonsäure-(2)-amids (H., W., *B.* **46**, 2292; vgl. H., Pfankuch, *B.* **59**, 961).

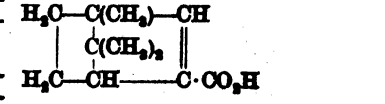
5. ***1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(2)-carbonsäure-(2), Bornylen-carbonsäure-(2)*** $C_{11}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. Linksdrehende Form, l-Bornylen-carbonsäure-(2). *B.* Aus dem bei der elektrolytischen Reduktion von linksdrehender Epicampher-carbonsäure-(2) (aus l-Epicampher) entstehenden Gemisch von Epiborneol-carbonsäuren-(2) (vgl. Syst. No. 1054) durch Kochen mit Acetylchlorid und nachfolgende Destillation unter 15 mm Druck (Bredt, Perkin, *Soc.* **103**, 2218; *J. pr.* [2] **89**, 249). — Krystalle (aus Ameisensäure oder verd. Aceton), Blättchen (aus Essigsäure). F: 115°. $[\alpha]_D$: —98,8° (in Essigester; c = 2,6) (B., P., *Soc.* **103**, 2219). Mit Wasserdampf schwer flüchtig. — Gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,24) d-Camphersäure. Liefert mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in verd. Methanol eine Camphan-carbonsäure-(2) (S. 41).



Bornylen-carbonsäure-(2)-methylester $C_{12}H_{18}O_2 = C_9H_{14}\begin{<}{}^{CH}_{C\cdot CO_2\cdot CH_3}$. *B.* Aus Bornylen-carbonsäure-(2) und methylalkoholischer Schwefelsäure (Bredt, Perkin, *Soc.* **103**, 2218; *J. pr.* [2] **89**, 249). — Kp_{100}: 155°. $[\alpha]_D$: —93,6° (in Essigester; c = 7,1) (B., P., *J. pr.* [2] **89**, 250). — Gibt mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriummethylat in Methanol das Hydroxylamid (s. u.).

Bornylen-carbonsäure-(2)-hydroxylamid, „l-Bornylen-hydroxamsäure-(2)" $C_{11}H_{17}O_2N = C_9H_{14}\begin{<}{}^{CH}_{C\cdot CO\cdot NH\cdot OH}$ bezw. $C_9H_{14}\begin{<}{}^{CH}_{C\cdot C(OH):N\cdot OH}$. *B.* Aus dem Methylester und Hydroxylaminhydrochlorid in Natriummethylat-Lösung (Bredt, Perkin, *Soc.* **103**, 2220; *J. pr.* [2] **89**, 251). — Sirup. — Liefert beim Erhitzen auf 120° oder Behandeln des Natriumsalzes mit p-Toluol-sulfochlorid d-Campher.

6. ***1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(2)-carbonsäure-(3), Bornylen-carbonsäure-(3)*** $C_{11}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel.



a) ***Rechtsdrehende 1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(2)-carbonsäure-(3), d-Bornylen-carbonsäure-(3)*** $C_{11}H_{16}O_2 = C_9H_{14}\begin{<}{}^{CH}_{C\cdot CO_2H}$ *(S. 88)*. Zur *Darst.* durch Behandeln von Borneol-carbonsäure-(3) mit Acetylchlorid und nachfolgende Destillation (Bredt, *A.* **366**, 33) vgl. B., Hilbing, *J. pr.* [2] **84**, 778. — Die durch Umlösen aus Aceton erhaltenen Krystalle lassen sich schwer von den Resten des Lösungsmittels befreien (B., H.). F: 112—113° (B.,

PERKIN, *Soc.* 103, 2197). Kp_{13}: 156—157° (B., H.; B., P.). $[\alpha]_D^{15}$: +146,8° (in Essigester; c = 7,6); $[\alpha]_D^{15}$: +144,9° (in Benzol; c = 7,7) (B., P., *J. pr.* [2] 89, 225); $[\alpha]_D$: +149,5° (in Benzol; c = 13) (B., P., *Soc.* 103, 2219 Anm.). — Liefert mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidem Palladium in Methanol Camphan-carbonsäure-(3) (B., P., *Soc.* 103, 2198; *J. pr.* [2] 89, 232). Gibt mit Brom in CCl_4 bei 0° 2.3-Dibrom-camphan-carbonsäure-(3) (B., H., *J. pr.* [2] 84, 784). Liefert bei Einw. von HJ in Eisessig und Erwärmen des Reaktionsproduktes mit Sodalösung 2-Jod-camphan-carbonsäure-(3) und geringe Mengen einer Oxycarbonsäure $C_{11}H_{18}O_3$ (Syst. No. 1054; *Hptw. Bd. X, S. 36)* (B., H., *J. pr.* [2] 84, 780). — $Ba(C_{11}H_{15}O_2)_2 + 4H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (B., P., *Soc.* 103, 2197; *J. pr.* [2] 89, 225).

d-Bornylen-carbonsäure-(3)-methylester $C_{12}H_{18}O_2 = C_9H_{14}\langle^{CH}_{C\cdot CO_2\cdot CH_3}$. *B.* Aus d-Bornylen-carbonsäure-(3) und methylalkoholischer Schwefelsäure (BREDT, PERKIN, *Soc.* 103, 2198; *J. pr.* [2] 89, 227). — Kp_{12}: 108—110°; Kp_{190}: 158°. $[\alpha]_D$: +100,5° (in Äthylacetat; c = 8,2). — Liefert mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriummethylat in Methanol d-Bornylen-carbonsäure-(3)-hydroxylamid (B., P., *Soc.* 103, 2204; *J. pr.* [2] 89, 229).

d-Bornylen-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{13}H_{20}O_2 = C_9H_{14}\langle^{CH}_{C\cdot CO_2\cdot C_2H_5}$. *B.* Aus d-Bornylen-carbonsäure-(3) und alkoh. Schwefelsäure (BREDT, PERKIN, *Soc.* 103, 2198; *J. pr.* [2] 89, 227). — Kp_{16}: 121—122° (B., HILBING, *J. pr.* [2] 84, 779); Kp_{12}: 115°; Kp_{180}: 168° (B., P.). $D_4^{20,1}$: 0,9826; $n_\alpha^{19,6}$: 1,4728; $n_D^{19,6}$: 1,4760; $n_\beta^{19,6}$: 1,4833; $n_\gamma^{19,6}$: 1,4897 (v. AUWERS, *B.* 46, 503).

d-Bornylen-carbonsäure-(3)-anhydrid $C_{22}H_{30}O_3 = C_9H_{14}\langle^{CH}_{C\cdot CO\cdot O\cdot OC\cdot C}\rangle^{HC}_{C}C_9H_{14}$ *(S. 88)*. F: 96—97°; Kp_{11-22}: 236° (geringe Zersetzung) (BREDT, HILBING, *J. pr.* [2] 84, 779; B., PERKIN, *Soc.* 103, 2197). — Geht beim Umkrystallisieren aus Alkohol teilweise in den Äthylester über (B., H.).

d-Bornylen-carbonsäure-(3)-chlorid $C_{11}H_{15}OCl = C_9H_{14}\langle^{CH}_{C\cdot COCl}$. *B.* Aus d-Bornylen-carbonsäure-(3) durch Einw. von Phosphorpentachlorid in Petroläther oder von Thionylchlorid (BREDT, PERKIN, *Soc.* 103, 2197; *J. pr.* [2] 89, 226). — Kp_{12}: 120—121° (B., P.); Kp_{14}: 114—115° (B., *Ch. Z.* 35, 765). — Liefert mit unverd. Hydrazinhydrat N.N'-Bis-[d-bornylen-carboyl-(3)]-hydrazin, mit Hydrazinhydrat in Alkohol + Äther bei 0° d-Bornylen-carbonsäure-(3)-hydrazid (B., P., *Soc.* 103, 2201; *J. pr.* [2] 89, 227).

d-Bornylen-carbonsäure-(3)-amid $C_{11}H_{17}ON = C_9H_{14}\langle^{CH}_{C\cdot CO\cdot NH_2}$. *B.* Durch Einw. von konz. Ammoniak auf d-Bornylen-carbonsäure-(3)-anhydrid in der Wärme oder auf d-Bornylen-carbonsäure-(3)-chlorid in der Kälte (BREDT, PERKIN, *Soc.* 103, 2197; *J. pr.* [2] 89, 226). — Krystalle (aus verd. Ammoniak). F: 119—122°. — Gibt in Petroläther mit Chlorwasserstoff ein unbeständiges Hydrochlorid. Liefert bei aufeinanderfolgender Einw. von Alkalihypobromit und von salpetriger Säure ein bei 135° schmelzendes Keton (vielleicht 2-Brom-epicampher) (B., P., *Soc.* 103, 2186; *J. pr.* [2] 89, 212).

d-Bornylen-carbonsäure-(3)-hydroxylamid, „d-Bornylen-hydroxamsäure-(3)" $C_{11}H_{17}O_2N = C_9H_{14}\langle^{CH}_{C\cdot CO\cdot NH\cdot OH}$ bezw. $C_9H_{14}\langle^{CH}_{C\cdot C(OH):N\cdot OH}$. *B.* Aus d-Bornylen-carbonsäure-(3)-methylester, Hydroxylaminhydrochlorid und Natriummethylat in Methanol (BREDT, PERKIN, *Soc.* 103, 2204; *J. pr.* [2] 89, 229). — Mikroskopische Tafeln (aus Benzol). F: 136°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, heißem Benzol und heißem Wasser. — Bei längerem Erhitzen auf den Schmelzpunkt, beim Erhitzen des Natriumsalzes auf 105° oder beim Behandeln des Natriumsalzes mit p-Toluolsulfochlorid entsteht l-Epicampher (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 86) (B., P., *Soc.* 103, 2204, 2206; *J. pr.* [2] 89, 230, 232). Gibt mit Acetanhydrid die Acetylverbindung (s. u.), mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung die Benzoylverbindung (s. u.) (B., P., *Soc.* 103, 2205; *J. pr.* [2] 89, 231). — Gibt in wäßr. Lösung mit $FeCl_3$ eine weinrote Färbung. — Natriumsalz. Prismen (aus Methanol). Zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei ca. 105° unter Bildung von l-Epicampher.

Acetylverbindung $C_{13}H_{19}O_3N$. *B.* Durch Einw. von Acetanhydrid auf d-Bornylen-carbonsäure-(3)-hydroxylamid oder dessen Natriumsalz (BREDT, PERKIN, *Soc.* 103, 2205; *J. pr.* [2] 89, 231). — Krystalle (aus Benzol). F: 115—116°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und heißem Benzol, sehr wenig in kaltem Petroläther. — Zersetzt sich bei 140° bis 150° unter Bildung eines öligen Produkts, das beim Kochen mit Salzsäure l-Epicampher liefert.

Benzoylverbindung $C_{18}H_{21}O_3N$. *B.* Aus d-Bornylen-carbonsäure-(3)-hydroxylamid und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (BREDT, PERKIN, *Soc.* 103, 2205; *J. pr.* [2] 89, 231). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: ca. 123°.

d-Bornylen-carbonsäure-(3)-hydrazid $C_{11}H_{18}ON_2 = C_8H_{14}\langle^{CH}_{C\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2}$. *B.* Aus d-Bornylen-carbonsäure-(3)-chlorid und Hydrazinhydrat in Alkohol + Äther bei 0° (BREDT, PERKIN, *Soc.* 103, 2202; *J. pr.* [2] 89, 228; vgl. B., *Ch. Z.* 35, 765). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 109—110°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und in kaltem Wasser. Leicht löslich in verd. Salzsäure. — Das bei der Einw. von salpetriger Säure entstehende Azid liefert beim Kochen mit Alkohol und Behandeln des Reaktionsproduktes mit konz. Salzsäure l-Epicampher. — $C_{11}H_{18}ON_2 + HCl$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 202° (Zers.).

N.N'-Bis-[d-bornylen-carboyl-(3)]-hydrazin $C_{22}H_{32}O_2N_2$ = $C_8H_{14}\langle^{CH}_{C\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C}\rangle^{HC}C_8H_{14}$. *B.* Aus dem Methylester oder Äthylester der d-Bornylen-carbonsäure-(3) und Hydrazinhydrat (BREDT, PERKIN, *Soc.* 103, 2201; *J. pr.* [2] 89, 227). Aus d-Bornylen-carbonsäure-(3)-chlorid und unverdünntem Hydrazinhydrat (B., P.). — Nadeln (aus verd. Alkohol), Krystalle (aus Benzol). F: 224—225°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin, Wasser und in verd. Salzsäure. — Wird durch Salzsäure oder alkoh. Kalilauge nur sehr langsam angegriffen.

b) ***Linksdrehende 1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(2)-carbonsäure-(3), l-Bornylen-carbonsäure-(3)*** $C_{11}H_{16}O_2 = C_8H_{14}\langle^{CH}_{C\cdot CO_2H}$. *B.* Aus l-Campher-carbonsäure-(3) durch elektrolytische Reduktion, Behandlung des entstandenen Gemisches von Borneol-carbonsäuren-(3) mit Acetylchlorid und Destillation (FURNESS, PERKIN, *Soc.* 105, 2026). — Krystalle (aus Aceton). F: 110—112°. $[\alpha]_D$: —144° (in Essigester).

l-Bornylen-carbonsäure-(3)-hydroxylamid, „l-Bornylen-hydroxamsäure-(3)" $C_{11}H_{17}O_2N = C_8H_{14}\langle^{CH}_{C\cdot CO\cdot NH\cdot OH}$ bezw. $C_8H_{14}\langle^{CH}_{C\cdot C(OH):N\cdot OH}$. *B.* Aus l-Bornylen-carbonsäure-(3) durch Veresterung und Umsetzung des Esters mit Hydroxylamin (FURNESS, PERKIN, *Soc.* 105, 2026). — F: 135—136°. — Durch Umsetzung mit Natriummethylat und Behandlung des Reaktionsproduktes mit p-Toluolsulfochlorid erhält man d-Epicampher (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 86).

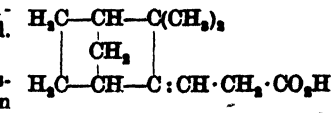
c) ***Inaktive 1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-hepten-(2)-carbonsäure-(3), dl-Bornylen-carbonsäure-(3)*** $C_{11}H_{16}O_2 = C_8H_{14}\langle^{CH}_{C\cdot CO_2H}$. *B.* Aus gleichen Teilen d- und l-Bornylen-carbonsäure-(3) (FURNESS, PERKIN, *Soc.* 105, 2026). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 110—112°. — Durch Veresterung, Überführung des Esters in das Hydroxylamid, Umsetzung des Hydroxylamids mit Natriummethylat und Behandlung des Reaktionsproduktes mit p-Toluolsulfochlorid erhält man dl-Epicampher (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 87).

5. Carbonsäuren $C_{12}H_{18}O_2$

1. ***1.3-Dimethyl-cyclohexadien-(3.5)-[α-isobuttersäure]-(5), α-[3.5-Dimethyl-cyclohexadien-(1.5)-yl]-isobuttersäure*** $C_{12}H_{18}O_2$ = $H_2C\langle^{C(CH_3)=CH}_{CH(CH_3)\cdot CH}\rangle C\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester (s. u.) entsteht durch Kondensation von 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) mit α-Brom-isobuttersäureäthylester und Zink in Benzol und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Kaliumbisulfat auf 180—190°; man verseift durch Kochen mit einer Lösung von Natrium in (wasserhaltigem?) Alkohol (v. AUWERS, TREPPMANN, *B.* 48, 1388). — Tafeln (aus Petroläther). F: 114—115°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in kaltem Petroläther. Mit Wasserdampf ziemlich leicht flüchtig. — Silbersalz. Schwer löslich in Wasser, leicht in Äther.

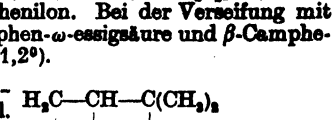
Äthylester $C_{14}H_{22}O_2 = (CH_3)_2C_6H_5\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. o. — Kp_{20}: 141—142°; $D_4^{15,6}$: 0,9687; $n_\alpha^{15,4}$: 1,4861; $n_D^{15,4}$: 1,4895; $n_\beta^{15,4}$: 1,4986; $n_\gamma^{15,4}$: 1,5065 (v. AU., T., *B.* 48, 1387, 1388).

2. ***Camphen-ω-essigsäure*** („β-Camphenyliden-propionsäure") $C_{12}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel. Vgl. darüber den nachstehenden Artikel.



Nitril $C_{12}H_{17}N = C_9H_{14}{:}CH{\cdot}CH_2{\cdot}CN$. *B.* Aus rechtsdrehendem ω-Chlormethyl-camphen und Natriumcyanid in Alkohol (LANGLOIS, *A. ch.* [9] 12, 321). — Kp_{12}: 140°. D^{15}: 0,959; D^{20}: 0,963. $[\alpha]_D$: +61,2°. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat-Lösung Camphenilon. Bei der Verseifung mit alkoh. Kalilauge entsteht anscheinend ein Gemisch von Camphen-ω-essigsäure und β-Camphenilyl-acrylsäure (Krystalle; F: 100°; Kp_{24}: 185°; $[\alpha]_D$: +41,2°).

3. ***„2.2-Dimethyl-norcamphan-3-spiro-cyclopropan-carbonsäure"*** $C_{12}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verseifung des Methylesters (s. u.) mit 25%iger methylalkoholischer Kalilauge; Reinigung erfolgt durch Überführung in das Amid und Verseifung mit 30%iger Schwefelsäure (BUCHNER, WEIGAND, *B.* 46, 764). — Nadeln (aus 30%igem Alkohol). F: 108°. Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung Cyclopropan-tricarbonsäure-(1.1.2) (B., W., *B.* 46, 767). — $AgC_{12}H_{17}O_2$. Unlöslich in siedendem Wasser (B., W., *B.* 46, 765).

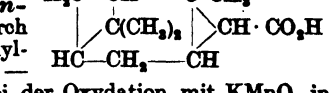


Methylester $C_{13}H_{20}O_2 = C_{11}H_{17}{\cdot}CO_2{\cdot}CH_3$. *B.* Aus rechtsdrehendem Camphen ($[\alpha]_D^{20}$: +62,6°) und Diazoessigsäuremethylester in Gegenwart von Kupferpulver bei 160—165° (BUCHNER, WEIGAND, *B.* 46, 762). — Kp_{14}: 126°. $D_4^{18,5}$: 1,0268. $n_\alpha^{18,5}$: 1,4857. $[\alpha]_D^{18,5}$: +6,79° (unverdünnt). — Bleibt bei 10-stdg. Erhitzen auf 250° in CO_2-Atmosphäre fast unverändert. Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol den entsprechenden Alkohol $C_{12}H_{20}O$ (Ergw. Bd. VI, S. 65).

Äthylester $C_{14}H_{22}O_2 = C_{11}H_{17}{\cdot}CO_2{\cdot}C_2H_5$. *B.* Aus rechtsdrehendem Camphen und Diazoessigsäureäthylester in Gegenwart von Kupferpulver bei 160—165° (BUCHNER, WEIGAND, *B.* 46, 763). — Kp_{14}: 133—135°; D_4^{20}: 1,0073; n_D^{20}: 1,4794; $[\alpha]_D^{20}$: +4,05° (unverdünnt) (W., Dissertation [Würzburg 1913], S. 24, 27).

Amid $C_{12}H_{19}ON = C_{11}H_{17}{\cdot}CO{\cdot}NH_2$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 124° (BUCHNER, WEIGAND, *B.* 46, 764). — Liefert beim Behandeln mit Natriumhypobromit-Lösung „2.2-Dimethyl-norcamphan-3-spiro-cyclopropylamin" (Syst. No. 1596).

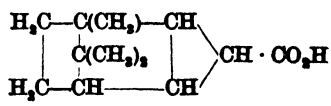
4. ***1-Methyl-2.4-isopropyliden-bicyclo-[0.1.4]-heptan-carbonsäure-(7), Trimethyl-tricyclooctan-carbonsäure***[1] $C_{12}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verseifung des Äthylesters (s. u.) mit 10%iger methylalkoholischer Kalilauge (BUCHNER, REHORST, *B.* 46, 2685). — Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 165°. — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung 1-Methyl-cyclopropan-tricarbonsäure-(1.2.3), Terebinsäure und eine bei 211—212° schmelzende Säure $C_{12}H_{16}O_4$(?). — $AgC_{12}H_{17}O_2$.



Äthylester $C_{14}H_{22}O_2 = C_{11}H_{17}{\cdot}CO_2{\cdot}C_2H_5$. *B.* Aus dl-α-Pinen und Diazoessigsäureäthylester in Gegenwart von Kupferpulver bei 160—165° (BUCHNER, REHORST, *B.* 46, 2684). — Nicht rein erhalten. $Kp_{12,5}$: 135°. D_4^{18}: 1,0059. n_α: 1,4804; n_D: 1,4829; n_β: 1,4896. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird beim Aufbewahren rötlich gelb.

Amid $C_{12}H_{19}ON = C_{11}H_{17}{\cdot}CO{\cdot}NH_2$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 181° (BUCHNER, REHORST, *B.* 46, 2685).

5. ***2-Methyl-2.5-isopropyliden-bicyclo-[0.1.4]-heptan-carbonsäure-(7), Trimethyl-tricyclooctan-carbonsäure***[1] $C_{12}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verseifung des Methylesters (s. u.) mit methylalkoholischer Kalilauge (BUCHNER, WEIGAND, *B.* 46, 2115). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 137°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, unlöslich in Ligroin und Wasser. — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung neben anderen Produkten Cyclopropan-tricarbonsäure-(1.2.3). — $AgC_{12}H_{17}O_2$.



Methylester $C_{13}H_{20}O_2 = C_{11}H_{17}{\cdot}CO_2{\cdot}CH_3$. *B.* Aus rechtsdrehendem Bornylen ($[\alpha]_D^{20}$: +15,34°) und Diazoessigsäuremethylester in Gegenwart von Kupferpulver bei 150° (BUCHNER, WEIGAND, *B.* 46, 2110). — Nicht rein erhalten. Kp_{22}: 136—137°. D_4^{20}: 1,0283. n_α: 1,4804; n_D: 1,4834; n_β: 1,4900. $[\alpha]_D^{18,5}$: —8,72° (unverdünnt).

Amid $C_{12}H_{19}ON = C_{11}H_{17}{\cdot}CO{\cdot}NH_2$. Nadeln (aus Ligroin). F: 174° (BUCHNER, WEIGAND, *B.* 46, 2116).

[1]) Zur Bezifferung vgl. BAEYER, *B.* 46, 2111.

6. Carbonsäuren $C_{12}H_{20}O_2$.

1. ***Allyl-[2.3.3-trimethyl-cyclopenten-(1)-yl]-essigsäure, α-Allyl-β-campholensäure (?)*** $C_{12}H_{20}O_2 = \begin{matrix}(CH_3)_2C\cdot C(CH_3)\\ H_2C\text{——}CH_2\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH(CH_2\cdot CH{:}CH_2)\cdot CO_2H$(?)[1]). *B.* Neben dem Amid bei der Verseifung von α-Allyl-α-campholensäurenitril (s. u.) mit alkoh. Natronlauge (HALLER, LOUVRIER, *A. ch.* [9] **9**, 242). — Blättchen (aus Äther). F: 49°. Kp_{16}: 156°. Optisch inaktiv. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Ligroin. — $Pb(C_{12}H_{19}O_2)_2$. Krystalle (aus Alkohol).

Amid $C_{12}H_{21}ON = (CH_3)_2C_5H_4\cdot CH(CH_2\cdot CH{:}CH_2)\cdot CO\cdot NH_2$[1]). *B.* Neben α-Allyl-β-campholensäure(?) bei der Verseifung von α-Allyl-α-campholensäurenitril (s. u.) mit alkoh. Natronlauge (HALLER, LOUVRIER, *A. ch.* [9] **9**, 241). — Krystalle. F: 97°. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln. Optisch inaktiv.

2. ***Allyl-[2.2.3-trimethyl-cyclopenten-(3)-yl]-essigsäure, α-Allyl-α-campholensäure*** $C_{12}H_{20}O_2 = \begin{matrix}CH_2\cdot C\cdot C(CH_3)_2\\ HC\text{——}CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH(CH_2\cdot CH{:}CH_2)\cdot CO_2H$.

Nitril $C_{12}H_{19}N = (CH_3)_2C_5H_4\cdot CH(CH_2\cdot CH{:}CH_2)\cdot CN$. *B.* Aus 3-Allyl-d-campheroxim durch Einw. von Acetylchlorid, anscheinend auch durch Einw. von konz. Salzsäure (HALLER, LOUVRIER, *A. ch.* [9] **9**, 240). — Kp_{11}: 130°. D_4^0: 0,934. $[\alpha]_D^{16}$: +28,9° (in Alkohol; c = 13). — Liefert bei der Verseifung mit alkoh. Natronlauge α-Allyl-β-campholensäure(?) und deren Amid.

4. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_2$.

1. Benzoesäure $C_7H_6O_2 = C_6H_5\cdot CO_2H$ *(S. 92)*.

Vorkommen und Bildungen aus pflanzlichen Stoffen.

Benzoesäure findet sich in freier und gebundener Form in dem Pilz Hydnum ferrugineum Fr. (ZELLNER, *M.* **36**, 617). In freier Form in den Knollen von Gloriosa superba L. (CLEWER, GREEN, TUTIN, *Soc.* **107**, 837), im äther. Öl der Blüten von Michelia champaca L. (BROOKS, *Am. Soc.* **38**, 1764). In Pflaumen (Prunus domestica) zu 0,05% (RADIN, *C.* **1914 II**, 344). In freier Form in den Blättern von Prunus serotina Erhart (POWER, MOORE, *Soc.* **97**, 1107). Zum Vorkommen im Tolubalsam, Perubalsam und Benzoeharz vgl. FOURNEAU, CRESPO, *Bl.* [4] **25**, 387. {Frei und .... gebunden im Cabureiba-Balsam .... (SCHAER, *Ar.* **247**, 183); TSCHIRCH, WERDMÜLLER, *Ar.* **248**, 431). In freier Form in den Blättern und Zweigen von Daviesia latifolia R. Br. (POWER, SALWAY, *Soc.* **105**, 769) und in den Blüten von Trifolium incarnatum L. (ROGERSON, *Soc.* **97**, 1006). Benzoesäure-Gehalt der Alkaloide aus Erythroxylon novogranatense (javanische Cocapflanze): DE JONG, *R.* **30**, 207; **31**, 251. Freie Benzoesäure findet sich in den Samen von Casimiroa edulis La Llave und Lejarza (POWER, CALLAN, *Soc.* **99**, 1998) und in den Blättern von Empetrum nigrum L. (VAN ITALLIE, *C.* **1918 II**, 636). Gehalt an freier und gebundener Benzoesäure in Preisselbeeren (Vaccinium vitis idaea L.): GRIEBEL, *C.* **1910 I**, 1540; vgl. a. POLENSKE, *C.* **1911 II**, 1179; in Moosbeeren (Vaccinium oxycoccos L.) und deutschen Kranbeeren (Vaccinium palustris): GR., s. auch GR., SCHÄFER, *C.* **1918 II**, 1064; in amerikanischen Kranbeeren (Vaccinium macrocarpum): RADIN, *J. ind. eng. Chem.* **6** [1914], 518.

Chemische und biochemische Bildungen; Darstellung.

Eine geringe Menge Benzoesäure entsteht beim Erhitzen von Glycerin mit $KHSO_4$ (MOUREU, DUFRAISSE, ROBIN, *C. r.* **169**, 1070; *A. ch.* [9] **15**, 187). (Neben etwas Triphenylmethan beim Erhitzen von Benzol mit Natrium und Quecksilberdiäthyl im CO_2-Strom (SCHO., *B.* **41**, 2725); vgl. a. SCHORIGIN, *B.* **43**, 1938). Man erhitzt Brombenzol mit Kupfercyanür, Kaliumcyanid, Wasser und Alkohol im Einschlußrohr auf 200° (ROSENMUND, STRUCK, *B.* **52**, 1751). Bei der Belichtung eines Gemisches aus Toluol, Sauerstoff und Wasser (CHAMICIAN, SILBER, *B.* **45**, 39; *R. A. L.* [5] **20 II**, 674). Zur Bildung von Benzoesäure durch Oxydation von Toluol mit heißer verdünnter Salpetersäure (FITTIG, *A.* **120**, 221) vgl. a. SACHSSE, D. R. P. 216091; *C.* **1910 I**, 68; *Frdl.* **10**, 166. Zur Bildung von Benzoesäure durch Oxydation von Toluol mit Chromschwefelsäure (DEVILLE, *A. ch.* [3] **3**, 171) vgl. a. Chem. Fabr. Buckau, D. R. P. 261775; *C.* **1913 II**, 325; *Frdl.* **11**, 207; DIEFFENBACH, ALEFELD, D. R. P. 311051;

[1]) In der oben beschriebenen Säure und ihrem Amid kann auch opt.-inakt. α-Allyl-α-campholensäure bezw. deren Amid vorliegen; vgl. dazu HALLER, BAUER, *A. ch.* [9] **8**, 144.

C. **1919** II, 423; *Frdl.* **13**, 271. Weitere Bildungen aus Toluol s. dort, Ergw. Bd. V, S. 147. Beim Erhitzen von Benzylalkohol mit wasserfreiem Kaliumhydroxyd im Einschlußrohr auf 240—250° (GUERBET, *C. r.* **153**, 1489; *Bl.* [4] **11**, 168; *C.* **1912** I, 714; vgl. dazu LOCK, *B.* **63**, 551). Benzoesäure entsteht neben anderen Produkten, wenn man Benzylalkohol mit Schwefel auf 180—200° (SZPERL, WIERUSZ-KOWALSKI, *C.* **1918** I, 909) oder Dibenzyläther mit Schwefel auf Temperaturen unterhalb 200° erhitzt (SZP., W.-K., *C.* **1918** I, 910). Bildung von Benzoesäure bei der Oxydation von Benzaldehyd s. dort, Ergw. Bd. VII/VIII, S. 114—115. Beim Leiten von Cyclohexancarbonsäure über Palladiummohr bei 300° in einer Wasserstoffatmosphäre unter vermindertem Druck (ZELINSKI, UKLONSKAJA, Ж. **45**, 56; *B.* **45**, 3677). Bei der Reduktion von 2-Brom-benzoesäure mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Natronlauge (ROSENMUND, ZETZSCHE, *B.* **51**, 582; vgl. auch BUSCH, STÖVE, *B.* **49**, 1069; KELBER, *B.* **50**, 308).

Benzoesäure entsteht aus Tyrosin bei der Einw. eines Bacteriums aus der Gruppe der Pyocyaneen (TRAETTA-MOSCA, *G.* **40** I, 96). Erscheint in großer Menge im Harn des Kalbes nach subcutaner Darreichung von Arsenobenzoesäure (SIEBURG, *H.* **97**, 98). Tritt im Harn des Hundes nach subcutaner Injektion von Benzaldehyd in geringer Menge als freie Benzoesäure, in der Hauptsache in Form von Hippursäure auf (FRIEDMANN, TÜRK, *Bio. Z.* **55**, 427).

Darst. Man chloriert Toluol, bis ein Gemisch aus etwa 2 Mol Benzylchlorid und 1 Mol Benzalchlorid erhalten ist, und kocht dieses Gemisch mit 5 Mol Chlorkalk, 4 Mol Calciumcarbonat und Wasser (JESSNITZER, D. R. P. 236489; *C.* **1911** II, 317; *Frdl.* **10**, 165). Zur technischen Darstellung von Benzoesäure vgl. a. A. HEMPEL, G. COHN in F. ULLMANNS Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl. Bd. II [Berlin-Wien 1928], S. 227.

Physikalische Eigenschaften.

Brechungsindices der Krystalle: BOLLAND, *M.* **31**, 411. E: 121,7° (BORNWATER, HOLLEMAN, *R.* **31**, 226). Über Unterkühlung von Benzoesäure in Capillarröhren vgl. BIGELOW, RYKENBOER, *J. phys. Chem.* **21**, 495. D^{20}: 1,322 (STEINMETZ, *Z. Kr.* **53**, 465); D_4^{130}: 1,078; $D_4^{129.5}$: 1,080 (DUNSTAN, HILDITCH, THOLE, *Soc.* **103**, 140); D_4^{125}: 1,0769 (BASKOW, Ж. **50**, 614, 616; *C.* **1923** III, 1026). Viscosität bei 122,5°: 0,0167, bei 130,0°: 0,0126 g/cm sec (D., H., TH.); bei 125°: 0,0105, bei 140°: 0,0085 g/cm sec (BA.). Fließdruck bei 15—20°: KURNAKOW, SHEMTSCHUSHNY, Ж. **45**, 1034; *C.* **1913** II, 1725. Kryoskopische Konstante: 8,8 (1 Mol Substanz in 1000 g Lösungsmittel) (MATHEWS, *Am. Soc.* **39**, 1132). Verbrennungswärme: 6323 cal_{15}/g (in Luft gewogen) (ROTH, DOEPKE, BANSE, *Ph. Ch.* **133**, 431; SWIETOSLAWSKI, STARCZEWSKA, *Bl.* [4] **31**, 663), 6324 cal_{15}/g (in Luft gewogen) (DICKINSON, *J. Franklin Inst.* **178**, 346; vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-chemische Tabellen, 5. Aufl. Bd. II [Berlin 1923], S. 1604), 6318 cal_{15}/g (Gewicht auf Vakuum reduziert) (WREDE, *Ph. Ch.* **75**, 91; vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN), 6318,3 cal_{15}/g (Gewicht auf Vakuum reduziert) (JAEGER, v. STEINWEHR, *Ph. Ch.* **135**, 305; vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN, 2. Erg.-Bd. [Berlin 1931], S. 1642). Ultraviolettes Absorptionsspektrum von Benzoesäure-Dampf bei 100°: STRASSER, *C.* **1915** I, 1159. Absorptionsspektrum, Fluorescenzspektrum und Phosphorescenzspektrum der Lösungen s. S. 56, 57. Magnetische Susceptibilität: GRAY, BIRSE, *Soc.* **105**, 2715.

Benzoesäure als Komponente in Gemischen.

Kolloidchemisches Verhalten. Adsorption von Benzoesäure durch Kohle aus wäßr. Lösung: FREUNDLICH, KAEMPFER, *Ph. Ch.* **90**, 684; aus alkoh. Lösung: GUSTAFSON, *Z. El. Ch.* **21**, 460; *Ph. Ch.* **91**, 392; aus Acetonlösung: FREUNDLICH, POSNJAK, *Ph. Ch.* **79**, 171; durch Fullererde aus Lösungen in Benzol und Benzin: GURWITSCH, *Ph. Ch.* **87**, 325; durch Wolle aus wäßr. Lösung: DIETL, *M.* **35**, 790; *C.* **1914** II, 602. Adsorption von Gemischen aus Benzoesäure und Oxalsäure durch Kohle aus wäßr. Lösung: FR., MASIUS, *C.* **1911** I, 948; von Gemischen aus Benzoesäure und Salicylsäure durch Fasertonerde und Blutkohle aus wäßr. Lösung: FR., POSER, *C.* **1915** I, 778.

Mechanische und thermische Eigenschaften. Löslichkeit von Benzoesäure in verschiedenen Lösungsmitteln s. in der Tabelle auf S. 56. Löslichkeit in Trichloräthylen und in Dichloräthylen bei 15°: WESTER, BRUINS, *C.* **1915** I, 248. Die Löslichkeit in Wasser wird durch Kaliumrhodanid wenig erhöht, durch Kaliumchlorid beträchtlich erniedrigt (FREUNDLICH, SEAL, *C.* **1913** I, 1013), durch Natriumbenzoat erhöht (SIDGWICK, *C.* **1910** I, 1829). Die Löslichkeit von Benzoesäure in Benzol und Benzol-Toluol-Gemischen wird durch Salicylsäure schwach erhöht (v. EULER, LÖWENHAMN, *Z. El. Ch.* **22**, 199, 254). Verteilung von Benzoesäure zwischen Wasser und Benzol: CREIGHTON, *C.* **1916** I, 201. Löslichkeit von Benzoesäure in Äther-Chloroform-, Aceton-Benzol- und Essigester-Benzol-Gemischen bei 25°: MARDEN, DOVER, *Am. Soc.* **38**, 1243. Zustandsdiagramm des Systems Wasser-Phenol-Benzoesäure-Benzoesäurephenylester: VAN'T HOFF, *C.* **1910** I, 83.

Kryoskopisches Verhalten von Benzoesäure in Jod: OLIVARI, *R. A. L.* [5] **22** II, 702; in flüssigem Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Schwefelwasserstoff: BECKMANN, WAENTIG, *Z. anorg. Ch.* **67**, 50, 54, 57; in absol. Schwefelsäure: ODDO, CASALINO, *G.* **47** II, 207;

Lösungsmittel	Löslichkeit von Benzoesäure: a) in Gramm pro Liter Lösung bei 15°	17°	18°	25°	b) in Gramm pro kg Lösungsmittel bei 25°
Wasser [1]	—	—	—	3,415	—
Chloroform [2] [3] [6]	—	146,3	—	180,3	150
Tetrachlorkohlenstoff [4] [2] [3]	45	57,7	—	67,0	—
Tetrachloräthan [3]	—	—	—	151,6	—
Pentachloräthan [3]	—	—	—	108,9	—
Hexan [2]	—	9,4	—	—	—
Ligroin [4]	7	—	—	—	—
Trichloräthylen [3]	—	—	—	136,2	—
Tetrachloräthylen [3]	—	—	—	80,5	—
Benzol [4] [2] [5] [6]	70	81,7	72	—	116
Methanol [2]	—	346	—	—	—
Alkohol [3]	—	294	—	—	—
Isoamylalkohol [2]	—	166	—	—	—
Äther [4] [6]	400	—	—	—	384
Aceton [2] [6]	—	286	—	—	556
75%ige Essigsäure [4]	109	—	—	—	—
Essigester [2] [6]	—	228	—	—	412
Schwefelkohlenstoff [4]	42	—	—	—	—

[1] Freundlich, Seal, *C.* **1913** I, 1013; vgl. auch Sidgwick, *C.* **1910** I, 1829. — [2] Gurwitsch, *Ж.* **47**, 814; *C.* **1923** III, 585. — [3] Herz, Rathmann, *Z. El. Ch.* **19**, 888. — [4] Bornwater, Holleman, *R.* **31**, 231. — [5] v. Euler, Löwenhamn, *Z. El. Ch.* **22**, 255. — [6] Marden, Dover, *Am. Soc.* **38**, 1243.

in Phosphoroxychlorid: Oddo, Mannessier, *G.* **42** II, 203; *Z. anorg. Ch.* **79**, 290; in Paraldehyd: Luginin, Dupont, *Bl.* [4] **11**, 908. Ebullioskopisches Verhalten in Wasser: Peddle, Turner, *Soc.* **99**, 689. Thermische Analyse der binären Systeme mit Jod: Olivari, *R. A. L.* [5] **20** I, 472; **22** II, 702; mit $SbCl_3$ (Eutektikum bei 46° und 78 Gew.-% $SbCl_3$) und mit $SbBr_3$ (Eutektikum bei 79° und 88 Gew.-% $SbBr_3$): Menschutkin, *Ж.* **43**, 1790; *C.* **1912** I, 806. Thermische Analyse des Systems mit Schwefelsäure: Kendall, Carpenter, *Am. Soc.* **36**, 2502. Thermische Analyse des Systems mit Campher (Eutektikum bei 63 Mol.-% Campher und 57,2°): Jouniaux, *C. r.* **154**, 1592; *Bl.* [4] **11**, 551; mit Benzil und Piperonal: Kendall, Gibbons, *Am. Soc.* **37**, 156; mit Essigsäure, Chloressigsäure, Dichloressigsäure (unbeständige Verbindung $C_2H_4O_2 + CHCl_2 \cdot CO_2H$), Trichloressigsäure (unbeständige Verbindung $C_2H_4O_2 + CCl_3 \cdot CO_2H$), Phenylessigsäure und Zimtsäure: K., *Am. Soc.* **36**, 1725 bis 1730; mit 4-Fluor-benzoesäure: Koopal, *R.* **34**, 176; mit 2-, 3- und 4-Chlor-benzoesäure: Bornwater, Holleman, *R.* **31**, 244; mit 3-Nitro-benzoesäure: Bakunin, Angrisani, *G.* **45** I, 204; mit Anilin, o- und p-Toluidin: Baskow, *Ж.* **45**, 1608; *C.* **1914** I, 134; mit Diphenylamin, α-Naphthylamin, β-Naphthylamin und Chinolin: Bas., *Ж.* **50**, 590; *C.* **1923** III, 1026; mit Dimethylpyron: K., *Am. Soc.* **36**, 1232; vgl. Poma, *G.* **41** II, 526; mit Pyridin: Bas., *Ж.* **46**, 1701; *C.* **1915** II, 149. Schmelzpunkte in einem quartären System Benzoesäure-Benzoesäureanhydrid-Benzamid-Benzonitril: Kremann, Wenzing, *M.* **38**, 448.

Dichte der Gemische mit Chloroform, Benzol und Anilin: Tyrer, *Soc.* **99**, 872. Dichte und Viscosität der Gemische mit Chinolin und Pyridin: Baskow, *Ж.* **50**, 614, 616; *C.* **1923** III, 1026. Ausdehnung einer Lösung von Benzoesäure in Benzol: Herz, *Ph. Ch.* **87**, 66. Geschwindigkeit der Diffusion von Benzoesäure in Methanol: Thovert, *C. r.* **150**, 270; in Methanol und Benzol: Th., *Ann. Physique* [9] **2**, 418. Senkungs-Geschwindigkeit von Benzoesäure-Rauch: Tolman, Vliet, Peirce, Dougherty, *Am. Soc.* **41**, 304. Oberflächenspannung der wäßr. Lösung: Beczeller, *Bio. Z.* **84**, 76; Somogyi, *C.* **1917** I, 721. Capillarer Aufstieg der wäßr. Lösung in Filtrierpapier: Skraup, Krause, v. Biehler, *M.* **31**, 758.

Optische und elektrische Eigenschaften. Ultraviolettes Absorptionsspektrum von Benzoesäure in alkoh. Lösung: Hewitt, Pope, Willett, *Soc.* **101**, 1772; Gompel, Henri, *C. r.* **156**, 1543; Dobbie, Fox, *Soc.* **103**, 1194; Purvis, *Soc.* **107**, 968; Hantzsch, *B.* **49**, 232; Ley, *C.* **1919** I, 947; in wäßr. Lösung: Wright, *Soc.* **103**, 531; in konz. Schwefelsäure: Hantzsch; in alkal. Lösung: He., P., Wi.; Absorptionsspektrum wäßr. Lösungen von benzoe-

saurem Natrium: WR.; von benzoesaurem Kalium und Silber: HARTLEY, HEDLEY, *Soc.* **91**, 322; eines Gemisches aus Benzoesäure und Phenol in Alkohol: L. Fluorescenzspektrum der Benzoesäure und ihres Natriumsalzes in alkoh. Lösung: L., v. ENGELHARDT, *Ph. Ch.* **74**, 43. {Die alkoh. Lösung phosphoresciert .... *C.* **1909** II, 959, 1618}; DE KOWALSKI, DE DZIERZBICKI, *C. r.* **152**, 84. Die Phosphorescenz fester Benzoesäure ist nach GOLDSTEIN (*C.* **1911** II, 342, 586) auf Verunreinigungen zurückzuführen. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen zwischen 0° und 35°: WHITE, JONES, *Am.* **44**, 183; zwischen 35° und 65°: CLOVER, JONES, *Am.* **43**, 212. {Elektrische Leitfähigkeit von Benzoesäure in flüssigem Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff: ARCHIBALD, *Am. Soc.* **29**, 1421}; *J. Chim. phys.* **11**, 755, 759; BECKMANN, WAENTIG, *Z. anorg. Ch.* **67**, 50, 54. Elektrische Leitfähigkeit in absol. Alkohol: LLOYD, WIESEL, JONES, *Am. Soc.* **38**, 126; in Amylalkohol und in Benzol-Alkohol-Gemisch: FOLIN, FLANDERS, *Am. Soc.* **34**, 777. Elektrisches Leitvermögen der binären Gemische mit Anilin, o- und p-Toluidin: BASKOW, *Ж.* **45**, 1615, 1620, 1631; *C.* **1914** I, 134; mit α-Naphthylamin, β-Naphthylamin und Chinolin: BA., *Ж.* **50**, 599, 602, 606; *C.* **1923** III, 1026; mit Pyridin: BA., *Ж.* **46**, 1704; *C.* **1915** II, 149. Einfluß von Benzoesäure auf die Potentialdifferenzen zwischen Phenol, Benzaldehyd, Amylalkohol und Benzylalkohol einerseits und wäßr. Salzlösungen andrerseits: BEUTNER, *Am. Soc.* **35**, 348; *Z. El. Ch.* **19**, 470.

Dissoziationskonstante und Salzbildungsvermögen. Elektrolytische Dissoziationskonstante k (aus der Leitfähigkeit der wäßr. Lösung berechnet) bei 25°: $0{,}686\times10^{-4}$ (WHITE, JONES, *Am.* **44**, 197). Elektrolytische Dissoziationskonstante (aus der Löslichkeit von CO_2 in wäßr. Natriumbenzoat-Lösung berechnet): DHAR, DATTA, *Z. El. Ch.* **19**, 409. Zur Dissoziation in alkoh. Lösung vgl. RIMBACH, HORSTERS, *Ph. Ch.* **88**, 287. Lithium-, Magnesium- und Wismutbenzoat entwickeln mit $NaHCO_3$ Kohlendioxyd (ASTRUC, CAMBE, *C.* **1917** I, 498).

Reaktionsgeschwindigkeiten in Gegenwart von Benzoesäure: FISCHER, BRIEGER, *Ph. Ch.* **80**, 443 (Wasserstoffperoxyd-Zersetzung durch basische Ferrichloride); PORLEZZA, NORZI, *R. A. L.* [5] **22** I, 243 (Wasserstoffperoxyd-Zersetzung durch $MnSO_4$); MATHEWS, CURTIS, *J. phys. Chem.* **18**, 525 (Wasserstoffperoxyd-Zersetzung durch ultraviolettes Licht); WATERMAN, *C.* **1918** I, 706 (Zersetzung der Hexosen in alkal. Lösung); MOUREU, DUFRAISSE, ROBIN, *C. r.* **169**, 1071; *A. ch.* [9] **15**, 189 (Polymerisation von Acrolein).

S. 97, Zeile 29 v. u. statt „EIJKMAN" *lies* „EIJDMAN".

Chemisches und biochemisches Verhalten.

Beim Leiten von Benzoesäure-Dampf über eine glühende Platinspirale erhält man Benzol, Benzaldehyd, Diphenyl und Diphenyl-carbonsäure-(4) (MEYER, HOFMANN, *M.* **38**, 351). Benzoesäure zerfällt in Benzol und CO_2 beim Leiten des Dampfes über Kupfer bei 550°, über CdO, TiO_2 oder ZnO bei 450—500°, langsamer auch beim Leiten über ThO_2, Cr_2O_3 oder Al_2O_3; beim Leiten über Li_2CO_3, $CaCO_3$ oder MnO bei 550° entstehen Benzol, Benzophenon, CO_2 und Wasser; in Gegenwart von Li_2CO_3 und $CaCO_3$ bilden sich außerdem geringe Mengen Anthrachinon; beim Leiten über Nickel oder NiO bei 550° erhält man neben Kohle CO_2, Methan und Wasserstoff; beim Leiten über Eisen oder FeO bei 550° erhält man Benzol, Diphenyl, CO_2, flüchtige Kohlenwasserstoffe, Wasserstoff und Kohle, bei Verwendung von Fe_2O_3 entsteht außerdem noch Phenol (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **159**, 219; vgl. a. S., MURAT, *C. r.* **154**, 922; S., MAI., *C. r.* **156**, 1732; S., *C.* **1914** II, 683). — Bei Einw. von Sonnenlicht und Luft auf eine Lösung von Benzoesäure und Ferrisulfat oder Ferrosulfat in Wasser entsteht Salicylsäure (NEUBERG, *Bio. Z.* **27**, 271; **29**, 290; vgl. BENRATH, *J. pr.* [2] **96**, 192). Bei wochenlanger Einw. einer verdünnten neutralen $KMnO_4$-Lösung auf Benzoesäure bei Zimmertemperatur entsteht CO_2; beim Erwärmen von Benzoesäure mit $KMnO_4$ in Kalilauge auf dem Wasserbad erhält man CO_2 und eine Spur Oxalsäure (PRZEWALSKI, *Ж.* **49**, 567; *C.* **1923** III, 664; vgl. a. HETPER, *Fr.* **51**, 425; PENCE, *C.* **1913** I, 1727). — {Benzoesäure gibt bei der Reduktion mit Wasserstoff in Äther in Gegenwart von Platinschwarz Hexahydrobenzoesäure (WILLSTÄTTER, MAYER, *B.* **41**, 1479)}; diese Reduktion verläuft schnell und quantitativ, wenn man mit besonders reiner Benzoesäure in Eisessig-Lösung arbeitet (W., HATT, *B.* **45**, 1476; W., HEIDELBERGER, *B.* **46**, 525). Auch bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Platin in essigsaurer Lösung entsteht quantitativ Hexahydrobenzoesäure (SKITA, MEYER, *B.* **45**, 3592).

Natriumbenzoat gibt bei der Destillation mit Kaliumfluorsulfonat Benzoylfluorid (TRAUBE, KRAHMER, *B.* **52**, 1296). Bei der Einw. von Chlor auf ein Gemisch aus Benzoesäure und wasserfreiem Ferrichlorid erhält man 70% der Theorie m-Chlor-benzoesäure; ferner entstehen 2.5-Dichlor-benzoesäure und 3.4-Dichlor-benzoesäure (BORNWATER, HOLLEMAN, *R.* **31**, 236). Benzoesäure liefert beim Erwärmen mit Salzsäure (D: 1,19) und Salpetersäure (D: 1,4) auf dem Wasserbad m-Chlor-benzoesäure neben anderen Verbindungen (GLUUD, KEMPF, *Soc.* **103**, 1531; GL., D. R. P. 266577; *C.* **1913** II, 1783; *Frdl.* **11**, 208). Beim Erhitzen mit Wasser und Brom im geschlossenen Rohr auf 220—230° erhielt KOOPAL (*R.* **34**, 147) 3-Brom-benzoesäure, 3.4-Dibrom-benzoesäure und 2.5-Dibrom-benzoesäure. {Versetzt man 20 g Benzoesäure in Gegenwart von 6 g Eisendraht tropfenweise mit 48 g Brom ... (WHEELER,

McFARLAND, *Am.* **19**, 364)]; außerdem wurden hierbei erhalten 3.4-Dibrom-benzoesäure, m-Dibrom-benzol(?), p-Dibrom-benzol, 1.2.4.5-Tetrabrom-benzol(?) und Hexabrom-benzol(?) (KOO., *R.* **34**, 146). Benzoesäure gibt beim Schütteln mit wäßr. unterbromiger Säure bei Zimmertemperatur m-Brom-benzoesäure (STARK, *B.* **43**, 673). Gibt beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,35) und Quecksilbernitrat auf 105° 2.4.6-Trinitro-3-oxy-benzoesäure und m-Nitro-benzoesäure (WOLFFENSTEIN, PAAR, *B.* **46**, 593). Benzoesäure liefert bei längerem Kochen mit Jod und konz. Salpetersäure in Eisessig wenig 3-Jod-benzoesäure und 2.4.6-Trinitro-phenol (DATTA, CHATTERJEE, *Am. Soc.* **41**, 294). — Beim Erhitzen von Benzoesäure mit 94—100%iger Schwefelsäure oder mit rauchender Schwefelsäure mit einem SO_3-Gehalt bis zu 20% erhält man ein Gemisch aus ca. 1% o-Sulfo-benzoesäure, 84% m-Sulfo-benzoesäure und 15% p-Sulfo-benzoesäure; Katalysatoren (Jod, Quecksilbersulfat) beeinflussen dieses Ergebnis nicht merklich (AUGER, VARY, *C. r.* **173**, 239; *Bl.* [4] **29**, 990; vgl. dagegen MAARSE, *R.* **33**, 208; RÂY, DEY, *Soc.* **117**, 1406). Bei der Einw. von SO_3 unterhalb 0° entsteht Benzoylschwefelsäure (S. 94) (Fabr. van chem. Prod. Schiedam, D. R. P. 275846; *C.* **1915** II, 931; *Frdl.* **11**, 1191). [Beim Erhitzen von Benzoesäure mit Antimonpentachlorid wird m-Chlor-benzoesäure gebildet ... LÖSSNER, *J. pr.* [2] **13**, 427]; bei dieser Reaktion wurde von STEINER (*M.* **36**, 828) Perchlorbenzol neben anderen Produkten erhalten.

Beim Überleiten der Dämpfe einer Lösung von 1 Mol Benzoesäure in mindestens 12 Mol eines primären Alkohols, wie z. B. Methanol, Äthylalkohol, Allylalkohol, über ThO_2 bei 350° entstehen fast quantitativ die entsprechenden Ester; nicht ganz so hoch sind die Ausbeuten bei Verwendung sekundärer Alkohole wie z. B. Isopropylalkohol und Cyclohexanol (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **152**, 358). Veresterung einer Lösung von Benzoesäure in Methanol im ultravioletten Licht: STOERMER, LADEWIG, *B.* **47**, 1805. Geschwindigkeit der Veresterung mit Methanol in Gegenwart von Chlorwasserstoff und Pikrinsäure: GOLDSCHMIDT, THUESEN, *Ph. Ch.* **81**, 53; in Gegenwart von Chlorwasserstoff: SUDBOROUGH, TURNER, *Soc.* **101**, 238. Geschwindigkeit der Veresterung mit Äthylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff: KAILAN, *B.* **44**, 2882; *Ph. Ch.* **85**, 715; **87**, 621; Verminderung der Veresterungsgeschwindigkeit durch Zusatz von Wasser, Tetrachlorkohlenstoff, Äther oder Benzol: K., *Ph. Ch.* **88**, 67. Das Gleichgewichts-Gemisch $C_6H_5 \cdot CO_2H + R \cdot OH \rightleftharpoons C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot R + H_2O$ enthält bei ca. 200° bei Verwendung von Methanol ca. 70, von Alkohol ca. 66, von Propylalkohol ca. 67 Mol.-% Ester (FREAS, REID, *Am. Soc.* **40**, 572); das Gleichgewichtsgemisch $C_6H_5 \cdot CO_2H + R \cdot SH \rightleftharpoons C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot R + H_2O$ enthält bei ca. 200° bei Verwendung von Methylmercaptan ca. 19, von Propylmercaptan ca. 14—16, von Isoamylmercaptan ca. 11 Mol.-% Ester (PRATT, REID, *Am. Soc.* **37**, 1942); bei Verwendung von Äthylmercaptan ca. 14—18 Mol.-% Ester (PR., R.; R., *Am.* **43**, 497); bei Verwendung von Butylmercaptan ca. 13—14, von sek.-Butylmercaptan ca. 8—9 Mol.-% Ester (KIMBALL, R., *Am. Soc.* **38**, 2760); bei Verwendung von Isobutylmercaptan ca. 13 Mol.-% Ester (PR., R.; K., R.); Versuche mit tert.-Butylmercaptan: K., R. Gleichgewicht des Systems $C_6H_5 \cdot CO_2H + CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \rightleftharpoons C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 + CH_2 \cdot CO_2H$ und des Systems $C_6H_5 \cdot CO_2H$ + p-Brom-benzoesäureester $\rightleftharpoons C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_7H_5 + C_6H_4Br \cdot CO_2H$ bei 210°: R., *Am.* **45**, 513. Über die Bildung von Ketonen $C_6H_5 \cdot CO \cdot R$ beim Leiten der Dämpfe von Benzoesäure und der Säure $R \cdot CO_2H$ über erhitzte Metalloxyde und Metallsalze s. SENDERENS, *C. r.* **150**, 111, 703, 1336; *Bl.* [4] **7**, 647; *A. ch.* [8] **28**, 265, 312; SABATIER, MURAT, *C. r.* **156**, 1431; SA., MAILHE, *C. r.* **156**, 1732; **158**, 833; MAILHE, *C. r.* **157**, 220; *Bl.* [4] **13**, 669; **15**, 324. Beim Destillieren von Metallbenzoaten mit Bleirhodanid, Bleiferrocyanid usw. entsteht Benzonitril (REID, *Am.* **43**, 174). Benzoesäure liefert mit Oxalylchlorid in siedendem Benzol Benzoesäureanhydrid (ADAMS, WIRTH, FRENCH, *Am. Soc.* **40**, 426). Benzoesäure gibt beim Erhitzen mit 2 Mol Benzolsulfamid bezw. p-Toluolsulfamid das benzolsulfonsaure Salz bezw. das p-toluolsulfonsaure Salz des Benzamidins (s. bei Benzolsulfonsäure bezw. p-Toluolsulfonsäure) (ROUILLER, *Am.* **47**, 479).

S. 104, Zeile 17—21 v. o. ist der Passus „Beim Erhitzen ... (FREUNDLER, *Bl.* [3] **31**, *631).“ durch folgenden zu ersetzen: „Beim Erhitzen von Benzoesäure mit Phenylsenföl im offenen oder geschlossenen Gefäß wird (neben COS) Monobenzoylanilin erhalten* (KRAFFT, KARSTENS, *B.* **25**, *458*; FREUNDLER, *Bl.* [3] **31**, *631*; *vgl.* LOSANITSCH, *B.* **6**, *176*; HIGGIN, *Soc.* **41**, 133)“.

Physiologische Wirkung.

Über die physiologische Wirkung der Benzoesäure vgl. A. ELLINGER in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. I [Berlin 1923], S. 972—981. — Vgl. ferner über die antiseptische Wirkung: MENGHINI, *C. r.* **165**, 1023; über die Wirkung von Benzoesäure auf die Keimung von Samen: SIGMUND, *Bio. Z.* **62**, 355; TRAUBE, ROSENSTEIN, *Bio. Z.* **95**, 94.

Analytisches.

Verwendung von Benzoesäure als Urmaß in der Acidimetrie: MOREY, *Am. Soc.* **34**, 1027; *C.* **1912** II, 866; WEAVER, *Am. Soc.* **35**, 1309; HENDRIXSON, *Am. Soc.* **37**, 2355.

Nachweis. Zum Nachweis als basisches Eisensalz vgl. DENIGÈS, *Fr.* **52**, 696. Die gleiche Reaktion mit Eisenchlorid geben indessen auch andere aromatische Säuren (MÖRNER, *H.* **95**,

292). Modifikation des Verfahrens von MOHLER (*Bl.* [3] 3, 415): Man erwärmt die trockne, ca. 1 mg Benzoesäure enthaltende Probe mit 5—10 Tropfen konz. Schwefelsäure und wenig KNO_3 auf 100—130°, kühlt ab, versetzt mit 1 cm³ Wasser, macht schwach ammoniakalisch und kocht auf; bei Zusatz eines Tropfens Schwefelammonium-Lösung tritt eine rotbraune Färbung auf; beim Erhitzen muß sich diese Färbung aufhellen und grünlichgelb werden (v. D. HEIDE, JAKOB, *Z. Nahr.-Genußm.* 19, 142; *C.* 1910 I, 1189; vgl. a. FISCHER, GRUENERT, *C.* 1911 I, 40; BAUMANN, GROSSFELD, *C.* 1915 II, 202). Nach GROSSFELD (*C.* 1915 II, 1313) erhitzt man die Probe mit konz. Salpetersäure und KNO_3 20 Minuten im siedenden Wasserbad und reduziert dann mit Hydroxylaminhydrochlorid; bei Anwesenheit von Benzoesäure färbt sich die Lösung rot. {Nachweis durch Überführung in Salicylsäure: .... (K. FI., GR.)}; vgl. a. POLENSKE, *Arb. Gesundheits-Amt* 38, 153; *C.* 1911 II, 1179. Modifiziertes Verfahren von JONESCU (*C.* 1909 II, 312, 754): Man versetzt 10 cm³ der zu prüfenden Lösung (enthaltend 1—5 mg Benzoesäure) mit 3 Tropfen einer 1%igen Ferrichlorid-Lösung, 3 Tropfen 0,3%iger Wasserstoffperoxyd-Lösung und 3 Tropfen 3%iger Ferrosulfat-Lösung; bei Anwesenheit von Benzoesäure tritt eine violette Färbung auf (FLEURY, *C.* 1914 I, 76; vgl. B., G.). Eine wäßr. Lösung von propionsaurem Kupfer gibt mit einer neutralisierten Lösung von Benzoesäure noch bei einer Verdünnung von 1:10000 einen Niederschlag (THORP, KAMM, *Am. Soc.* 36, 1028). Nachweis von Benzoesäure neben Zimtsäure: BOUGAULT, MOUCHELLA-FOSSE, *J. Pharm. Chim.* [7] 7 [1913], 481; neben Zimtsäure und Salicylsäure: v. D. H., J.; neben Phenolen und Salicylsäure: ROBIN, *C.* 1913 II, 311.

Nachweis von Benzoesäure in Milch: PHILIPPE, *C.* 1912 I, 288; REVIS, *C.* 1912 II, 1067; ROBIN, *C.* 1913 II, 311; HINKS, *C.* 1914 I, 576. In Fleisch und Fetten: FISCHER, GRUENERT, *C.* 1911 I, 40 (Extraktion von Benzoesäure durch Kochen der Probe mit Natriumbicarbonat-Lösung); FRIESE, *P. C. H.* 52, 1201 (Extraktion durch Kochen mit Natriumcarbonat-Lösung): STADLIN, *Ch. Z.* 40, 770 (Extraktion durch Dialyse); vgl. ferner MARCHADIER, *C.* 1911 I, 591; VOLLHASE, *Ch. Z.* 37, 312; ROBIN, *C.* 1913 II, 311; L. ROSENTHALER, Der Nachweis organischer Verbindungen, 2. Aufl. [Stuttgart 1923], S. 320. Nachweis im Wein: v. D. HEIDE, JAKOB, *C.* 1910 I, 1189; vgl. a. POLENSKE, *C.* 1911 II, 1179; ROBIN, *C.* 1913 II, 311; ROSENTHALER, S. 319.

Prüfung auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 13.

Quantitative Bestimmung. Titrimetrische Bestimmung neben Salzsäure in Gegenwart von Thymolsulfonphthalein als Indicator: CLARK, LUBS, *Am. Soc.* 40, 1444. — Zur quantitativen Bestimmung der Benzoesäure in Nahrungs- und Genußmitteln vgl. HILLYER, *C.* 1910 I, 773; GRIEBEL, *C.* 1910 I, 1540; VAN DER LAAN, TIJDENS, *C.* 1910 II, 496; POLENSKE, *C.* 1911 II, 1179; FOLIN, FLANDERS, *Am. Soc.* 33, 1622; BAUMANN, GROSSFELD, *C.* 1915 II, 202. — Bestimmung im Harn: RAIZISS, DUBIN, *J. biol. Chem.* 20, 125; in Blut und Geweben: KINGSBURY, *J. biol. Chem.* 21, 289.

Additionelle Verbindungen der Benzoesäure.

Über eine additionelle Verbindung mit HBr vgl. MAASS, MCINTOSH, *Am. Soc.* 33, 70. — $C_7H_6O_2 + H_2SO_4$. Durch thermische Analyse nachgewiesen. F: 87,5° (KENDALL, CARPENTER, *Am. Soc.* 36, 2502). — $2C_7H_6O_2 + SnCl_4$. Krystalle (aus Benzol). Sintert gegen 50°; schmilzt bei etwa 90° (PFEIFFER, *A.* 376, 307). Leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform, löslich in Benzol, sehr wenig in Ligroin. Färbt sich beim Aufbewahren rosa. Wird durch Luft oder Wasser völlig zersetzt. — $C_7H_6O_2 + CHCl_2 \cdot CO_2H$. Blättchen (aus Dichloressigsäure). Beginnt bei ca. 64° zu erweichen, ist bei 104° geschmolzen (PFEIFFER, *B.* 47, 1593; vgl. KENDALL, *Am. Soc.* 36, 1727).

Salze der Benzoesäure, Benzoate.

$NH_4C_7H_5O_2$. Krystallographisches: STEINMETZ, *Z. Kr.* 53, 465. Schmilzt (wohl nach Übergang in saures Salz) bei 190° (ESCALES, KOEPKE, *J. pr.* [2] 87, 270), 197—198° (GLUUD, KEMPF, *Soc.* 103, 1532). Sublimiert unter 10 mm Druck zwischen 60° und 130° unter Übergang in saures Ammoniumbenzoat (ESCALES, KOEPKE, *J. pr.* [2] 87, 270); läßt sich unter gewöhnlichem Druck bei 160° sublimieren (RÂY, JÂNÂ, *Soc.* 103, 1568). D: 1,260 (ST.); Dampfdichte bei 208°: R., J. Oberflächenspannung der 1n-Lösung in Wasser und in einer wäßrigen, mit Anilin oder Nitrobenzol gesättigten Lösung: v. EULER, *Z. El. Ch.* 23, 195. Die wäßr. Lösung reagiert neutral (MCMASTER, *Am.* 49, 299). Gleichgewicht des Systems $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot NH_4 \rightleftharpoons C_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2 + H_2O$ bei ca. 200°: REID, *Am.* 44, 76. Prüfung auf Reinheit: SEIDELL, MENGE, *C.* 1910 I, 1184. — Hydroxylaminbenzoat $HO \cdot NH_3 + C_7H_6O_2$. Krystalle (aus Chloroform). F: 121—122° (Zers.) (GLUUD, KEMPF, *Soc.* 103, 1532). Löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in heißem Chloroform und Benzol, löslich in 15—20 Tln. kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Wasser. Zersetzt sich bei 180—190° unter Bildung von Ammoniumbenzoat, Benzoesäure und anderen Produkten.

Lithiumbenzoat. Tritt in krystallinisch-flüssigem Zustand auf (VORLÄNDER, *B.* 43, 3128). — Natriumbenzoat. Ist von 410—430° krystallinisch-flüssig (VORLÄNDER,

B. **43**, 3128, 3132). — $NaC_7H_5O_2 + H_2O$. 100 g Wasser lösen bei 25° 61,2, bei 40° 59,8 g $NaC_7H_5O_2 + H_2O$ (PELLINI, *R. A. L.* [5] **19** I, 331). Kryoskopisches Verhalten von Natriumbenzoat in Wasser: SCHREYER, *Pr. Roy. Soc.* [B] **83**, 113; von Natriumbenzoat und von Natriumbenzoat-Kaffein-Gemischen in Wasser: PELLINI, AMADORI, *R. A. L.* [5] **19** I, 334. Lösungsvermögen der wäßr. Lösung für Äther: THORIN, *Ph. Ch.* **89**, 688; für Benzoesäure: SIDGWICK, *C.* **1910** I, 1828; für CO_2: DHAR, DATTA, *Z. El. Ch.* **19**, 409; für Kaffein: PELLINI; für weitere organische Verbindungen: NEUBERG, *Bio. Z.* **76**, 121. Viscosität und Oberflächenspannung einer 1n-Natriumbenzoat-Lösung: SCHREYER, *Pr. Roy. Soc.* [B] **83**, 110, 113; *C.* **1911** I, 1298. Oberflächenspannung der 1n-Lösung in Wasser und in einer wäßrigen, mit Anilin oder Äther gesättigten Lösung: v. EULER, *Z. El. Ch.* **23**, 195. Fluorescenzspektrum und Absorptionsspektrum der Lösungen s. S. 56, 57. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser zwischen 0° und 35°: WHITE, JONES, *Am.* **44**, 162; in Methanol bei 25°: LIFSCHITZ, BECK, *Helv.* **2**, 138; in Alkohol zwischen 0° und 29°: DHAR, BHATTACHARYYA, *Z. anorg. Ch.* **82**, 359; in einem Benzol-Alkohol-Gemisch: FOLIN, FLANDERS, *Am. Soc.* **34**, 777. Potentialdifferenzen an der Grenze einer wäßr. Natriumbenzoat-Lösung gegen verschiedene organische Verbindungen: BEUTNER, *Z. El. Ch.* **19**, 323; *Ph. Ch.* **87**, 405. Prüfung auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 442. — Kaliumbenzoat. Tritt in krystallinisch-flüssigem Zustand auf (VORLÄNDER, *B.* **43**, 3128). — $KC_7H_5O_2 + 3H_2O$. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen zwischen 35° und 65°: CLOVER, JONES, *Am.* **43**, 205. Elektroosmose wäßr. Lösungen in Glascapillaren: ELISSAFOFF, *Ph. Ch.* **79**, 402. — Rubidiumbenzoat. Tritt in krystallinisch-flüssigem Zustande auf (VORLÄNDER, *B.* **43**, 3128).

$CuC_7H_5O_2$. *B.* Man belichtet ein Gemisch aus Cupribenzoat und Benzaldehyd in Benzol (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **48**, 188; *R. A. L.* [5] **24** I, 97). Farblose Krystalle. Unlöslich in Wasser; löslich in konz. Salzsäure und in wäßr. Ammoniak. — Cupribenzoat. Bei der Belichtung eines Gemisches von Cupribenzoat und Benzaldehyd in Benzol entstehen Cuprobenzoat, metallisches Kupfer und Benzoesäure (C., S., *B.* **48**, 187; *R. A. L.* [5] **24** I, 96). Bei der Belichtung eines Gemisches aus Cupribenzoat und Acetaldehyd werden Kupfer, Benzoesäure und Essigsäure erhalten. — $Cu(C_7H_5O_2)_2$. Ist nach EPHRAIM, BOLLE (*B.* **48**, 1776) hellblau, nach E. (*B.* **51**, 653) pfaublau bis grün. — $Cu(C_7H_5O_2)_2 + 2H_2O$. 100 cm³ wäßr. Lösung enthalten 0,2 g Kupfer (PICKERING, *Soc.* **101**, 184). Farbstärke der wäßr. Lösung: P., *Soc.* **101**, 1628. Verhalten gegen Kalilauge: P., *Soc.* **101**, 184. — $Cu(C_7H_5O_2)_2 + 2NH_3$. Rot bis violett. Dampfdruck von Ammoniak über dem Salz zwischen 123° (51 mm) und 183° (760 mm): E., *B.* **51**, 654; vgl. a. E., *B.* **52**, 956. — $Cu(C_7H_5O_2)_2 + 4NH_3$. Kupferrot. Dampfdruck von Ammoniak über dem Salz zwischen 44° (75 mm) und 82,5° (760 mm): E., *B.* **51**, 654; vgl. a. E., B., *B.* **48**, 1776; **51**, 653 Anm. 1; **52**, 956. — $Cu(C_7H_5O_2)_2 + 6NH_3$. Blau. Dampfdruck von Ammoniak über dem Salz zwischen —7° (143 mm) und +14° (760 mm): E., *B.* **51**, 653; vgl. a. E., B., *B.* **48**, 1776; E., *B.* **51**, 653 Anm. 1; **52**, 956. — $Cu(C_7H_5O_2)_2 + 8NH_3$. Grau bis hellblau. Dampfdruck von Ammoniak über dem Salz zwischen —17° (438 mm) und —8° (630 mm): E., *B.* **51**, 653; vgl. a. E., B., *B.* **48**, 1776; E., *B.* **51**, 653 Anm. 1; **52**, 956.

$Ca(C_7H_5O_2)_2 + H_2O$. *B.* s. beim Trihydrat. Tafeln (STANBRIDGE, *Soc.* **113**, 810). — $Ca(C_7H_5O_2)_2 + 3H_2O$. Löslichkeit in Wasser zwischen 0,2° (2,24) und 79,9° (6,87 g wasserfreies Salz in 100 g Wasser): ST. 100 cm³ gesättigte wäßrige Lösung enthalten bei 26° 3,025 g wasserfreies Salz (DE JONG, *R.* **31**, 257). Geht unter Wasser bei 84,7° in ein wasserärmeres Hydrat (Monohydrat?) über (ST.). Die an Monohydrat(?) gesättigte wäßrige Lösung enthält bei der Umwandlungstemperatur ca. 7,62, bei der Siedetemperatur ca. 8,7 g wasserfreies Salz in 100 g Wasser (ST.). Kryoskopisches Verhalten des Trihydrats in Wasser: ST. Bei Einw. von 93%igem Alkohol bei Temperaturen oberhalb 35,5° entsteht das Monohydrat (ST.). — $Ca(C_7H_5O_2)_2 + 2C_2H_5 \cdot OH$. Krystallinisches Pulver. Riecht nach Alkohol. Geht bei Einw. von Luftfeuchtigkeit in das Trihydrat über (ST.). — $Zn(C_7H_5O_2)_2 + 2NH_3$. Dampfdruck von NH_3 über dem Salz zwischen 135° (107 mm) und 190° (760 mm): EPHRAIM, *B.* **51**, 655; **52**, 964. — $Zn(C_7H_5O_2)_2 + 3NH_3$. Dampfdruck von NH_3 über dem Salz zwischen 26° (92 mm) und 57° (760 mm): E., *B.* **51**, 655; vgl. a. E., *B.* **52**, 963, 964; E., BOLLE, *B.* **48**, 646. — $Zn(C_7H_5O_2)_2 + 5NH_3$. Dampfdruck von NH_3 über dem Salz zwischen 5° (350 mm) und 18° (745 mm): E., *B.* **51**, 655; vgl. E., *B.* **52**, 963, 964; E., B. — $Zn(C_7H_5O_2)_2 + 8NH_3$. Dampfdruck von NH_3 über dem Salz zwischen —19° (263 mm) und —2° (804 mm): E., *B.* **51**, 655; **52**, 964. — $Cd(C_7H_5O_2)_2 + 2NH_3$. Dampfdruck von NH_3 über dem Salz zwischen 158° (255 mm) und 182° (755 mm): E., *B.* **51**, 656. — $Cd(C_7H_5O_2)_2 + 4NH_3$. Dampfdruck von NH_3 über dem Salz zwischen 23° (241 mm) und 42° (760 mm): E., *B.* **51**, 656. — $Cd(C_7H_5O_2)_2 + 6NH_3$. Dampfdruck von NH_3 über dem Salz zwischen 0° (240 mm) und 17,5° (760 mm): E., *B.* **51**, 656. — $HgC_7H_5O_2$. Photoelektrischer Effekt: DIMA, *C. r.* **156**, 1367. — Mercuribenzoat. Zur Bildung vgl. DEVILLERS, *C.* **1912** I, 1634. Photoelektrischer Effekt: DIMA, *C. r.* **156**, 1367. Einwirkung ultravioletter Strahlen: POUGNET, *C. r.* **161**, 350. Toxizität: BLUMENTHAL, *Bio. Z.* **32**, 69; STASSANO, GOMPEL, *C. r.* **158**, 1718. — $Hg(C_7H_5O_2)_2 + Hg(CN)_2 + H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser

(RUPP, GAY, *Ar.* 250, 285). Verwittert an der Luft. Wird durch Kochen mit Wasser in $Hg(C_7H_5O_2)_2$ und $Hg(CN)_2$ zerlegt. — $Hg(C_7H_5O_2)_2 + Hg(CN)_2 + 0{,}5\ H_2O$. Ist vielleicht mit dem voranstehenden Salz von RUPP, GAY identisch. Prismen. F: 107—109° (Zers.; korr.) (GERNGROSS, KERSASP, *A.* 406, 252). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und warmem Essigester, sehr wenig in Chloroform und Äther.

$Y(C_7H_5O_2)_3$. Unlöslich in Wasser und organischen Flüssigkeiten (TANATAR, WOLJANSKI, *Ж.* 42, 588; *C.* 1910 II, 1361).

Über basische Zirkonsalze vgl. VENABLE, BLAYLOCK, *Am. Soc.* 40, 1747. — $Th(C_7H_5O_2)_4$. Krystallinischer Niederschlag (JANTSCH, URBACH, *Helv.* 2, 496). — $ThCl(C_7H_5O_2)_3$. Stark hygroskopische Nadeln. Unlöslich in Benzol und Chloroform (J., U.). — $Pb(C_7H_5O_2)_2$. Zur Bildung vgl. REID, *Am.* 43, 169. Elektrisches Leitvermögen wäßr. Lösungen: DHAR, *Z. anorg. Ch.* 80, 54. Elektrolytische Bleiabscheidung und -auflösung in Bleibenzoatlösungen bei Gegenwart von Kolloiden: MARC, *Z. El. Ch.* 19, 434.

$Bi(C_7H_5O_2)_3$. Beständig bis 140°; zersetzt sich bei weiterem Erhitzen (GODFRIN, *C.* 1910 II, 1907). Löst sich in einer gesättigten alkoholischen Benzoesäurelösung in der Hitze ohne Zersetzung. Wird durch Säuren und Alkalien zersetzt. Bei Einw. von Alkohol entstehen basische Wismutbenzoate. — Über basische Wismutbenzoate vgl. G.

$[HO \cdot Cr(C_7H_5O_2)_2 + H_2O$ (SCHIFF, *A.* 124, 170); vgl. hierzu WEINLAND, SPANAGEL, *B.* 49, 1008). — Über Chromibenzoate, die sich von der Base $[Cr_3(OH)_2(C_7H_5O_2)_6] \cdot OH$ ableiten, vgl. WEINLAND, SPANAGEL, *B.* 49, 1003.

$Mn(C_7H_5O_2)_2 + 2H_2O$. Schwach rosa. Wird bei 120° unter stärkerer Rosafärbung wasserfrei (EPHRAIM, *B.* 51, 654). Addition von NH_3 an das entwässerte Salz: E. — $Fe(C_7H_5O_2)_3 + 3H_2O$. Hellgrüne Prismen. Addition von NH_3 an das entwässerte Salz: E., *B.* 51, 656. — Über Ferribenzoate, die sich von den Basen $[Fe_3(C_7H_5O_2)_6](OH)_3$, $[Fe_3(C_7H_5O_2)_6(OH)](OH)_2$, $[Fe_3(C_7H_5O_2)_6(OH)_2](OH)$, $[Fe_3(C_7H_5O_2)_5(OH)_2](OH)$ und $[Fe_3(C_7H_5O_2)_2(:O)(OH)_2](OH)$ ableiten, vgl. WEINLAND, HERZ, *B.* 45, 2662; REIHLEN, *Z. anorg. Ch.* 114, 72. — $Co(C_7H_5O_2)_2 + 4H_2O$. Wurde von SESTINI (*Bl.* [2] 13, 490) fälschlich als $Co(C_7H_5O_2)_2 + 2H_2O$ beschrieben (E., *B.* 51, 652). Grau mit einem Stich ins Rosa. Wird bei 115° unter Blauviolett-Färbung wasserfrei. Addition von NH_3 an das entwässerte Salz: E. — $Ni(C_7H_5O_2)_2 + 6H_2O$. Wurde von S. (*Bl.* [2] 13, 490) fälschlich als $Ni(C_7H_5O_2)_2 + 3H_2O$ beschrieben (E., *B.* 51, 651). Hellgrüne Blättchen. Wird bei 150° wasserfrei und färbt sich dabei noch heller. Addition von NH_3 an das entwässerte Salz: E. — $Ni(C_7H_5O_2)_2 + 8NH_3$. Dampfdruck von NH_3 über dem Salz zwischen —16° (232 mm) und —2° (713 mm): E.

Guanidin-benzoat. Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Äther und Essigester (OSTROGOVICH, *R. A. L.* [5] 20 I, 186). Liefert beim Erhitzen 4.6-Diamino-2-phenyl-1.3.5-triazin (Syst. No. 3888). — Benzoat des β-Phenoxy-β'-amino-isopropylalkohols $C_9H_{13}O_2N + C_7H_6O_2$. Prismen (aus Alkohol). F: 143° (BOYD, *Soc.* 97, 1792).

Funktionelle Derivate der Benzoesäure.

Kupplungsprodukte aus Benzoesäure und acyclischen sowie isocyclischen Monooxy-Verbindungen.

Benzoesäuremethylester, Methylbenzoat $C_8H_8O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 109)*. *B.* Beim Leiten der Dämpfe von 1 Mol Benzoesäure und 12 Mol Methanol über ThO_2 bei 350° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 152, 360). In geringer Menge aus Phthalsäuredimethylester an glühendem Platindraht (H. MEYER, HOFMANN, *M.* 39, 125). — Existiert in einer stabilen Form vom Schmelzpunkt —12,3° (KENDALL, BOOGE, *Am. Soc.* 38, 1721), —12,5° (TIMMERMANS, *C.* 1914 I, 619; JAEGER, *Z. anorg. Ch.* 101, 137) und einer metastabilen Form vom Schmelzpunkt —13,7° (K., B.). Kp_{760}: 199,55° (korr.) (T.); $Kp_{753,9}$: 198,9° (korr.) (REID, *Am.* 45, 493); Kp_{11}: 83° (AUWERS, EISENLOHR, *J. pr.* [2] 84, 24). D_4^{25}: 1,08714 (R.); $D_4^{15,0}$: 1,0905 (AU., EI.); D_4^t zwischen 0° (1,106) und 192,5° (0,902): J. Oberflächenspannung zwischen 0° (41,0 dyn/cm) und 192,5° (19,7 dyn/cm): J. $n_\alpha^{15,0}$: 1,5131; $n_D^{15,0}$: 1,5181; $n_\beta^{15,0}$: 1,5306; $n_\gamma^{15,0}$: 1,5416 (AU., EI.); $n_\alpha^{15,7}$: 1,5094; $n_D^{15,7}$: 1,5144; $n_\beta^{15,7}$: 1,5267 (COTTON, MOUTON, *A. ch.* [8] 28, 214). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: CRYMBLE, STEWART, WRIGHT, GLENDINNING, *Soc.* 99, 457; vgl. GIBBS, PRATT, *Philippine J. Sci.* 8, 46; *C.* 1913 II, 1045. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *A. ch.* [8] 19, 50; *Bl.* [4] 9, 182. Magnetische Doppelbrechung: C., M. Thermische Analyse der binären Gemische mit Aluminiumbromid und Trichloressigsäure s. bei den additionellen Verbindungen (S. 62). Dichte von Gemischen mit verschiedenen organischen Substanzen: KRÖBER, *Ph. Ch.* 93, 643; REID, *Am.* 45, 496; KOLHATKAR, *Soc.* 107, 924. Elektrische Leitfähigkeit von Lithiumbromid, Calciumjodid, Zinkjodid, Quecksilberchlorid in Methylbenzoat: SSACHANOW, *Ж.* 42, 1365; *C.* 1911 I, 529; von Tetraisoamylammoniumjodid in Methylbenzoat: WALDEN, *C.* 1914 I, 451.

Liefert bei der thermischen Zersetzung an einem hellrotglühenden Draht Benzol, Diphenyl, Trioxymethylen, 3-Phenyl-benzoesäuremethylester und 4-Phenyl-benzoesäuremethylester (H. MEYER, HOFMANN, *M.* 38, 352). Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel

bei 180° Hexahydrobenzoesäuremethylester (SABATIER, MURAT, *C. r.* **154**, 924). Geschwindigkeit der Verseifung durch Natronlauge und Sodalösung: GIBBS, WILLIAMS, GALAJIKIAN, *C.* 1913 II, 1047. Geschwindigkeit der Verseifung durch Kalilauge in Methanol, Äthylalkohol und Isoamylalkohol: ANDERSON, PIERCE, *J. phys. Chem.* **22**, 49. Methylbenzoat liefert beim Leiten mit NH_3 über ThO_2 bei 450—480° Benzonitril und andere Produkte (MAILHE, *C. r.* **166**, 36; *A. ch.* [9] **13**, 218). Gibt bei 1-stdg. Erhitzen mit Natriummethylat in wasserhaltigem Methanol quantitativ Natriumbenzoat (TISCHTSCHENKO, WELS, RABZEWITSCH-SUBKOWSKI, *Ж.* **44**, 142; *J. pr.* [2] **86**, 326). Gibt beim Aufbewahren in Propylalkohol in Gegenwart von $^1/_{10}$ Mol Kaliumpropylat als Hauptprodukt Propylbenzoat (PFANNL, *M.* **31**, 315). Liefert beim Erhitzen mit tert.-Butylalkohol und 1 Mol der Kaliumverbindung des tert.-Butylalkohols als Hauptprodukt tert.-Butylbenzoat (PF., *M.* **32**, 513). Gleichgewicht des Systems Methylbenzoat + Alkohol ⇌ Äthylbenzoat + Methanol in Gegenwart von Natriumalkoholat oder Chlorwasserstoff: REID, *Am.* **45**, 495. Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenylketen-Chinolin bei 131°: STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 114. Methylbenzoat gibt mit Triphenylmethylnatrium (Syst. No. 2357) in Äther β-Benzpinakolin (SCHLENK, OCHS, *B.* **49**, 609).

$2C_8H_8O_2 + CaO + P_2O_3Cl_4$. *B.* Durch Eintragen von CaO in eine Lösung von Phosphoroxychlorid in Methylbenzoat (BASSETT, TAYLOR, *Soc.* **99**, 1410; vgl. *Z. anorg. Ch.* **73**, 76). — Die Existenz folgender Verbindungen wurde durch thermische Analyse nachgewiesen: $C_8H_8O_2 + AlBr_3$. F: 100° (KABLUKOW, SSACHANOW, *Ж.* **41**, 1762; *C.* 1910 I, 912). — Verbindung mit Trichloressigsäure $C_8H_8O_2 + C_2HO_2Cl_3$. Existiert in zwei nadelförmigen Modifikationen vom Schmelzpunkt —10,6° bezw. —8,8° (KENDALL, BOOGE, *Am. Soc.* **38**, 1721).

Benzoesäureäthylester, Äthylbenzoat $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 110)*. *Darst.* Beim Leiten der Dämpfe von 1 Mol Benzoesäure und 12 Mol Alkohol über ThO_2 bei 350° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **152**, 360). Aus Benzoesäure und Äthylalkohol mit Hilfe von Pyrophosphorsäure oder Metaphosphorsäure (HOFMANN, JOSEPHY, D. R. P. 292543; *C.* 1916 II, 113). Aus Benzoesäure und 80%igem Äthylalkohol in Gegenwart von Calciumchlorid, Salzsäure und Äthylbenzoat (Administration der Minen von Buchsweiler, D. R. P. 232818; *C.* 1911 I, 1090; *Frdl.* **10**, 72).

E: —34,2° (TIMMERMANS, *C.* 1911 II, 1016). F: —34° (JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 138). Existiert nach KENDALL, BOOGE (*Am. Soc.* **38**, 1720) in zwei Modifikationen vom Schmelzpunkt —32,7° und —40°. Kp_{760}: 212,9° (korr.) (T.); $Kp_{757,8}$: 213,1° (korr.) (REID, *Am.* **43**, 493); $Kp_{729,7}$: 211,0°; Kp_{100}: 142,2°; Kp_{20}: 101,8°; Kp_{10}: 87,2° (v. RECHENBERG, Einfache und fraktionierte Destillation, 2. Aufl. [Miltitz 1923], S. 295). $D_4^{17,3}$: 1,0496 (AUWERS, EISENLOHR, *J. pr.* [2] **82**, 167). D_4^{25}: 1,041 (DUNSTAN, HILDITCH, THOLE, *Soc.* **103**, 140); D_{25}^{25}: 1,0448 (R.); D_4^{25}: 1,0422; D_4^{30}: 1,0191; D_4^{70}: 1,0003 (KURNAKOW, PERELMUTER, KANOW, *Ж.* **48**, 1687; KU., *Z. anorg. Ch.* **135**, 113); $D_4^{25,3}$: 1,0346; $D_4^{27,3}$: 1,0125; $D_4^{30,4}$: 1,0016 (KREMANN, MEINGAST, GUGL, *M.* **35**, 1287), D_4 zwischen —20,5° (1,081) und 200° (0,914): J.; zwischen 12,5° (1,0535) und 67,1° (1,0036): KR., MEIN., *M.* **35**, 1340. Viscosität bei 25°: 0,01956 g/cm sec (D., H., TH.); bei 25°: 0,02034; bei 50°: 0,01280; bei 70°: 0,00955 g/cm sec (KU., P., KA., *Ж.* **48**, 1687; KU., *Z. anorg. Ch.* **135**, 113). Oberflächenspannung zwischen 12,5° (36,1 dyn/cm) und 70,0° (30,8 dyn/cm): KR., MEIN., *M.* **35**, 1340; zwischen —20,5° (39,0 dyn/cm) und 200° (18,0 dyn/cm): J. $n_\alpha^{17,3}$: 1,5018; $n_\beta^{17,3}$: 1,5068; $n_\beta^{17,3}$: 1,5184; $n_\gamma^{17,3}$: 1,5285 (AU., EI.); $n_\alpha^{18,7}$: 1,5012; $n_\beta^{18,7}$: 1,5057; $n_\beta^{19,7}$: 1,5174 (COTTON, MOUTON, *A. ch.* [8] **28**, 214). Absorptionsspektrum von unverdünntem Äthylbenzoat: BALY, TRYHORN, *Soc.* **107**, 1063. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *A. ch.* [8] **19**, 50; *Bl.* [4] **9**, 182. Magnetische Doppelbrechung: C., M. — Lösungsvermögen für Kupfersalze: GATES, *J. phys. Chem.* **15**, 102; für Trimethylamin und p-Nitro-benzylchlorid: v. HALBAN, *Ph. Ch.* **84**, 144. 100 cm³ der wäßr. Lösung enthalten bei 60° ca. 0,1 g Äthylbenzoat (berechnet nach CREIGHTON, Dissertation [Zürich 1911], S. 25). Löslichkeit in wäßr. Natriumphenolat-Lösung: NEUBERG, *Bio. Z.* **76**, 128. Thermische Analyse der binären Systeme mit $SnCl_4$ und Trichloressigsäure s. bei den additionellen Verbindungen (S. 63). Dichte der Gemische mit Methylbenzoat: REID, *Am.* **45**, 496; mit 4-Brom-benzoesäureäthylester: R., *Am.* **45**, 514; eines Gemisches mit Methanol und der Gemische mit Methanol, Alkohol und Methylbenzoat: KOLHATKAR, *Soc.* **107**, 924. Dichte und Viscosität der Gemische mit $SnCl_4$: KURNAKOW, PERELMUTER, KANOW, *Ж.* **48**, 1687; KU., *Z. anorg. Ch.* **135**, 113; der Gemische mit Äthylacetat: KREMANN, MEINGAST, GUGL, *M.* **35**, 1287, 1379. Viscosität der binären Systeme mit Benzol und Toluol: KENDALL, MONROE, *Am. Soc.* **39**, 1799. Diffusionsgeschwindigkeit von Äthylbenzoat in Methanol, Aceton, Nitrobenzol, Benzotrichlorid und Äthylacetat: DUMMER, *Z. anorg. Ch.* **109**, 45. Diffusionsgeschwindigkeit von Nitromethan, Nitrobenzol, Benzotrichlorid, Aceton und Äthylacetat in Äthylbenzoat: DU., *Z. anorg. Ch.* **109**, 39. Oberflächenspannung und spezifische Wärme von Gemischen mit Äthylacetat: KR., MEIN., G., *M.* **35**, 1310; KR., MEIN., *M.* **35**, 1340. Wärmetönung beim Mischen mit Äthylacetat: KR., MEIN., G., *M.* **35**, 1322. Elektrische Leitfähigkeit von Kupfersalzen in Äthylbenzoat: GATES, *J. phys. Chem.* **15**, 127.

Messungen von Reaktionsgeschwindigkeiten in Äthylbenzoat-Lösung wurden z. B. von CREIGHTON (*Ph. Ch.* **81**, 547) und von v. HALBAN (*Ph. Ch.* **84**, 134) ausgeführt.

Äthylbenzoat wird oberhalb 400° in Gegenwart von ThO_2 in Benzoesäure und Äthylen gespalten (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **152**, 673). Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel bei 180° Hexahydrobenzoesäureäthylester (SABATIER, MURAT, *C. r.* **154**, 924). Wird beim Erwärmen mit Magnesium in Äther bei Gegenwart von Jod teilweise verseift (SALKIND, *Ж.* **46**, 694; *C.* **1915 I**, 834). Geschwindigkeit der Verseifung durch Kalilauge in Methanol, Äthylalkohol und Isoamylalkohol: ANDERSON, PIERCE, *J. phys. Chem.* **22**, 49; MCCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* **107**, 158. Hydrolyse durch wäßr. Lösungen von Glykokoll, Alanin, Phenylalanin, Asparaginsäure und Glutaminsäure: HAMLIN, *Am. Soc.* **35**, 625, 1899; durch Ricinuslipase: H., *Am. Soc.* **35**, 1899. Geschwindigkeit der Umesterung durch Methanol in Gegenwart von Chlorwasserstoff: KOLHATKAR, *Soc.* **107**, 930. Überführung in Benzamid durch Erhitzen mit Ammoniak auf 200°: REID, *Am.* **45**, 511. Äthylbenzoat liefert im Gemisch mit Ammoniak über ThO_2 bei 450—480° oder über Al_2O_3 bei 490—500° Benzonitril, Äthylen und andere Produkte (MAILHE, *C. r.* **166**, 36; *A. ch.* [9] **13**, 219). Gibt beim Erhitzen mit Schwefelwasserstoff im Rohr auf 170—220° Benzoesäure und Äthylmercaptan (R., *Am.* **43**, 496). Wird beim Erwärmen mit festem Natriumäthylat auf 120° nicht verändert; beim Erwärmen auf 160° erhält man im wesentlichen Natriumbenzoat und Diäthyläther (GEUTHER, *Z.* **1868**, 658; *J.* **1868**, 513; G., *J. pr.* [2] **4**, 445); soweit bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung eine Verseifung erfolgt, scheint sie hauptsächlich von einem Wassergehalt des verwandten Alkohols herzurühren (TISCHTSCHENKO, WELZ, RABZEWITSCH-SUBKOWSKI, *Ж.* **44**, 147; *J. pr.* [2] **86**, 331; vgl. KOMNENOS, *M.* **32**, 87). Gleichgewicht des Systems Äthylbenzoat + Methanol $\rightleftharpoons$ Methylbenzoat + Alkohol in Gegenwart von Natriumalkoholat oder Chlorwasserstoff: R., *Am.* **45**, 495. Äthylbenzoat setzt sich mit Benzylacetat bei 210—216° zu Benzylbenzoat und Äthylacetat um (R., *Am.* **45**, 516). Gleichgewicht des Systems $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + C_6H_4Br \cdot CO_2H \rightleftharpoons C_6H_5 \cdot CO_2H + C_6H_4Br \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bei 210°: R., *Am.* **45**, 514. Liefert mit Phenylmagnesiumbromid Triphenylcarbinol (REICH, *Bl.* [4] **21**, 219; STADNIKOW, *Ж.* **48**, 297; *B.* **57**, 7) und Äthyl-triphenylmethyl-äther (ST.).

S. 111, Z. 28 v. u. statt „Natriumäthylatlösung" lies „Natriumäthylat".

$2C_9H_{10}O_2 + CaO + P_2O_3Cl_4$. *B.* Durch Eintragen von CaO in eine Lösung von Phosphoroxychlorid in Äthylbenzoat (BASSETT, TAYLOR, *Soc.* **99**, 1410; *Z. anorg. Ch.* **73**, 76). Prismen. Schwer löslich in heißem Benzoesäureäthylester. — $2C_9H_{10}O_2 + SnCl_4$. Blättchen. F: 45,5° (durch thermische Analyse nachgewiesen) (KURNAKOW, PERELMUTER, KANOW, *Ж.* **48**, 1689; KU., *Z. anorg. Ch.* **135**, 114), ca. 40° (PFEIFFER, *A.* **376**, 304). Bildet mit der nachfolgenden Verbindung ein Eutektikum bei 42° und 42,5 Mol.-% $SnCl_4$ (KU., P., KA.; KU.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin (PF.). Zerfließt beim Aufbewahren an der Luft (PF.). — $C_9H_{10}O_2 + SnCl_4$ (durch thermische Analyse nachgewiesen). F: 47,5° (KU., P., KA.; KU.). — Verbindung mit Trichloressigsäure $C_9H_{10}O_2 + C_2HO_2Cl_3$. Nadeln. F: —23,4° (KENDALL, BOOGE, *Am. Soc.* **38**, 1720).

Benzoesäurepropylester, Propylbenzoat $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ *(S. 112).* *B.* Beim Leiten der Dämpfe von 1 Mol Benzoesäure und 12 Mol Propylalkohol über ThO_2 bei 350° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **152**, 360). Aus Methylbenzoat bei der Einw. von 0,1 Mol Kaliumpropylat in Propylalkohol (PFANNL, *M.* **31**, 315). — E: —51,6°; Kp_{760}: 231,2° (korr.) (TIMMERMANS, *C.* **1914 I**, 618). $n_C^{20,3}$: 1,4956; $n_D^{20,3}$: 1,5000; $n_\beta^{20,3}$: 1,5110 (COTTON, MOUTON, *A. ch.* [8] **28**, 214). Magnetische Doppelbrechung: C., M.

Benzoesäure-[γ-brom-propylester] $C_{10}H_{11}O_2Br = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ *(S. 112).* *B.* {Aus Trimethylenbromid und Natriumbenzoat ... (MERCK, ... *C.* **1908 I**, 780)}; v. BRAUN, *B.* **46**, 1784). — Kp_{14}: 162—164°.

Benzoesäure-[γ-jod-propylester] $C_{10}H_{11}O_2I = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2I$. *B.* Aus Benzoesäure-[$\gamma$-brom-propyl]-ester bei der Einw. von Natriumjodid in siedendem Alkohol (v. BRAUN, *B.* **46**, 1784). — Kp_{12}: 175—178°.

Benzoesäureisopropylester, Isopropylbenzoat $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 112).* *B.* Beim Leiten der Dämpfe von 1 Mol Benzoesäure und 12 Mol Isopropylalkohol über ThO_2 bei 350° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **152**, 360). — Liefert beim Leiten mit NH_3 über ThO_2 oder Al_2O_3 bei 450—500° Benzonitril und Propylen (MAILHE, *C. r.* **166**, 36; *A. ch.* [9] **13**, 219).

Benzoesäure-[δ-brom-butylester] $C_{11}H_{13}O_2Br = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Beim Erhitzen von Tetramethylenbromid mit Natriumbenzoat auf ca. 200° (v. BRAUN, *B.* **46**, 1785). — Kp_{14}: 176—178°. — Einw. von Dimethylamin: v. B., *B.* **49**, 970.

Benzoesäure-d-sek.-butylester, d-sek.-Butyl-benzoat $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Kp_{20}: 120°; D_4^t zwischen 19,5° (0,9997) und 128° (0,9013); n_D^{20}: 1,4930 (KENYON, PICKARD, *Soc.* **107**, 121, 122). $[\alpha]_D^t$ zwischen 20° (+39,23°) und 180°

(+29,61°) (unverdünnt); $[\alpha]_D^{20}$: +40,23° (in Alkohol; c = 5), +40,38° (in CS_2; c = 5); Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz und der Lösungen in Alkohol und CS_2: K., P., *Soc.* 107, 122, 129.

Benzoesäureisobutylester, Isobutylbenzoat $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 113)*. *B.* Beim Leiten der Dämpfe von 1 Mol Benzoesäure und 12 Mol Isobutylalkohol über ThO_2 bei 350° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 152, 360). — Kp_{760}: 242,15° (korr.) (TIMMERMANS, *C.* 1914 I, 618). D_{15}^{20}: 0,9985; Dielektr.-Konst. bei 19,5°: 4,97 (λ = 60 cm) (DOBROSSERDOW, *Ж.* 43, 123; *C.* 1911 I, 955).

Benzoesäure-tert.-butylester, tert.-Butyl-benzoat $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus Methylbenzoat und 1 Mol der Kaliumverbindung des tert.-Butylalkohols in siedendem tert.-Butylalkohol (PFANNL, *M.* 32, 513). — Öl. Kp_{10}: 94°. — Gibt beim Erhitzen auf 213° Benzoesäure und Isobutylen(?).

Benzoesäure-n-amylester, n-Amylbenzoat $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzoylchlorid und n-Amylalkohol in Benzol bei Gegenwart von Pyridin (BLAISE, PICARD, *A. ch.* [8] 25, 261). — Kp_{15}: 137—138°.

Benzoesäure-[ε-brom-amylester] $C_{12}H_{15}O_2Br = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2Br$ *(S. 113)*. *B.* Beim Erhitzen von Pentamethylenbromid und Natriumbenzoat auf 200—210° (v. BRAUN, *B.* 46, 1785). — Kp_{12}: 188—190°.

Benzoat des 1-Chlor-pentanols-(3) $C_{12}H_{15}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Bei der Destillation eines Gemisches von 1-Chlor-pentanol-(3) und Benzoylchlorid (FOURNEAU, RAMART-LUCAS, *Bl.* [4] 25, 367). — Kp_{15}: 168°.

Benzoesäureisoamylester, Isoamylbenzoat $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$ *(S. 113)*. *B.* Beim Leiten der Dämpfe von 1 Mol Benzoesäure und 12 Mol Isoamylalkohol über ThO_2 bei 350° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* 152, 360). Aus Kaliumbenzoat und Isoamylbromid in Gegenwart von wenig Pyridin bei 120—125° (BASF, D. R. P. 268621; *C.* 1914 I, 310; *Frdl.* 11, 206). — Kp_{760}: 262,3° (korr.) (TIMMERMANS, *C.* 1914 I, 619). Einfluß dünner, auf Wasser ausgebreiteter Schichten auf die Potentialdifferenz zwischen Wasser und Luft: GUYOT, *C. r.* 159, 310. Magnetische Doppelbrechung: COTTON, MOUTON, *A. ch.* [8] 19, 175; 28, 215. Elektrische Leitfähigkeit von Calciumjodid, Zinkjodid und Quecksilberchlorid in Isoamylbenzoat: SSACHANOW, *Ж.* 42, 1366; *C.* 1911 I, 529. — Isoamylbenzoat gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel bei 200—205° Hexahydrobenzoesäureisoamylester (SABATIER, MURAT, *C. r.* 154, 924). Liefert beim Erhitzen mit Natriummethylat in Methanol Natriumbenzoat; die Reaktion ist vermutlich auf einen Wassergehalt des verwandten Methanols zurückzuführen (TISCHTSCHENKO, WELZ, RABZEWITSCH-SUBKOWSKI, *Ж.* 44, 143; *J. pr.* [2] 86, 327, 334).

Benzoat des d-Methylbutylcarbinols $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Kp_{19}: 144°; D_4^t zwischen 18,5° (0,9773) und 128° (0,8831): KENYON, PICKARD, *Soc.* 107, 121, 122. n_D^{20}: 1,4897. $[\alpha]_D$ zwischen 20° (+35,38°) und 180° (+31,75°) (unverdünnt); $[\alpha]_D^{20}$: +40,98° (in Alkohol; c = 5), +31,93° (in CS_2; c = 5); Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz und der Lösungen in Alkohol und CS_2: K., P., *Soc.* 107, 122, 129.

Benzoesäure-[η-brom-n-heptylester] $C_{14}H_{19}O_2Br = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_2Br$. *B.* Aus Heptamethylenbromid beim Erhitzen mit Natriumbenzoat (v. BRAUN, *B.* 46, 1785). — Kp_{11}: 205—210°.

Benzoesäure-[η-jod-n-heptylester] $C_{14}H_{19}O_2I = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_2I$. *B.* Aus Benzoesäure-[$\eta$-brom-n-heptylester] beim Erwärmen mit Natriumjodid in Alkohol (v. BRAUN, *B.* 46, 1786). — Gelbliches Öl. Kp_{11}: 220—224°.

Benzoat des d-Methyl-n-hexyl-carbinols $C_{15}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. Kp_{20}: 171°; D_4^t zwischen 19° (0,9606) und 133° (0,8683): KENYON, PICKARD, *Soc.* 107, 121, 122. n_D^{20}: 1,4887. $[\alpha]_D$ zwischen 20° (+33,27°) und 180° (+31,44°) (unverdünnt); $[\alpha]_D^{20}$: +39,26° (in Alkohol; c = 5), +29,68° (in CS_2; c = 5); Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz und von Lösungen: K., P., *Soc.* 107, 122, 129.

Benzoat des d-Äthyl-n-amyl-carbinols $C_{15}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. Schwach riechende Flüssigkeit; Kp_3: 126,5°; D_{15}^{15}: 0,9641; n_D^{20}: 1,4891; α_D: +5° 58′ (l = 100 mm) (SCHIMMEL & Co., *C.* 1913 I, 1973).

Benzoat des d-Äthyl-n-hexyl-carbinols $C_{16}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. Kp_{13}: 178°; D_4^t zwischen 18° (0,9603) und 134° (0,8670): KENYON, PICKARD, *Soc.* 107, 121, 123. n_D^{20}: 1,4898. $[\alpha]_D$ zwischen 20° (+6,84°) und 180° (+12,03°) (unverdünnt); $[\alpha]_D^{20}$: +12,01° (in Alkohol; c = 5), +1,25° (in CS_2; c = 5); Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz und der Lösungen in Alkohol und CS_2: K., P., *Soc.* 107, 123, 129.

Benzoat des d-Methyl-n-nonyl-carbinols $C_{18}H_{28}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$. $Kp_{2,5}$: 159°; D_4^t zwischen 18,5° (0,9531) und 136,5° (0,8612): KENYON, PICKARD, *Soc.* 107, 121, 123. n_D^{20}: 1,4899. $[\alpha]_D$ zwischen 20° (+27,55°) und 180° (+26,25°) (unverdünnt); Rotationsdispersion: P., K.

Benzoesäurecerylester, Cerylbenzoat $C_{33}H_{58}O_2(?) = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{26}H_{53}(?)$. *B.* Aus Cerylalkohol und Benzoylchlorid beim Erhitzen auf 140° (LIPP, KUHN, *J. pr.* [2] **86**, 195). — Nadeln (aus Alkohol). F: 53,5°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Methanol, Alkohol, Petroläther und Ligroin in der Kälte, leicht löslich in der Wärme.

Benzoat des Alkohols $C_{30}H_{62}O$ aus Carnaubawachs $C_{37}H_{66}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{30}H_{61}$ [1]). *B.* Aus dem Alkohol $C_{30}H_{62}O$ aus Carnaubawachs und Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin (HEIDUSCHKA, GAREIS, *J. pr.* [2] **99**, 303). — Krystalle (aus Alkohol). F: 69,5°.

Benzoesäuremelissylester, Benzoesäuremyricylester, Melissylbenzoat, Myricylbenzoat $C_{38}H_{68}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{31}H_{63}$ *(vgl. S. 114)* [2]). *B.* Aus Melissylalkohol und Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin (HEIDUSCHKA, GAREIS, *J. pr.* [2] **99**, 309). — F: 66°.

Benzoat des Incarnatylalkohols $C_{41}H_{74}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{34}H_{69}$. *B.* Beim Erhitzen von Incarnatylalkohol mit Benzoylchlorid (ROGERSON, *Soc.* **97**, 1011). — Nadeln (aus Alkohol). F: 58—60°.

Benzoesäurevinylester, Vinylbenzoat $C_9H_8O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH{:}CH_2$. *B.* Aus Benzoesäure und Acetylen in Gegenwart von Quecksilbersalzen (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 271381; *C.* **1914** I, 1316; *Frdl.* **11**, 54; vgl. D. R. P. 313696; *C.* **1919** IV, 664; *Frdl.* **13**, 105). — Kp: 203°. D^{20}: 1,065. — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in Vinylbenzoat erhält man Benzoesäure-[α-chlor-äthylester]. — Verwendung des Polymerisationsprodukts für Lacke: Ch. F. Gr.-E., D. R. P. 291299; *C.* **1916** I, 865; *Frdl.* **12**, 609.

Benzoesäureallylester, Allylbenzoat $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH_2$ *(S. 114)*. *B.* Beim Leiten der Dämpfe von 1 Mol Benzoesäure und 12 Mol Allylalkohol über ThO_2 bei 350° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **152**, 360).

α-Benzoyloxy-γ-hexylen, Benzoat des Hexen-(3)-ols-(1) $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzoesäureanhydrid und Hexen-(3)-ol-(1) beim Erhitzen auf dem Wasserbad (WALBAUM, *J. pr.* [2] **96**, 249). — Schwach riechendes Öl. Kp_6: 134—135°. D^{15}: 1,0083. n_D^{20}: 1,5056.

Benzoesäurecyclohexylester, Cyclohexylbenzoat $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{11}$ *(S. 114)*. *B.* Beim Leiten der Dämpfe von 1 Mol Benzoesäure in 12 Mol Cyclohexanol über ThO_2 bei 350° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **152**, 360). — Kp: 285°.

γ-Benzoyloxy-β.δ.δ-trimethyl-β-amylen, Benzoat der Enolform des Pentamethylacetons, Benzoat des 2.2.4-Trimethyl-penten-(3)-ols-(3) $C_{15}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C[C(CH_3)_3]{:}C(CH_3)_2$. *B.* Entsteht anscheinend aus Benzoylchlorid und der Natriumverbindung des Pentamethylacetons, neben Pentamethyl-benzoylaceton (HALLER, BAUER, *C. r.* **153**, 148).

Benzoesäure-[3-isopropyl-cyclohexylester], Benzoat des 1-Isopropyl-cyclohexanols-(3) $C_{16}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH(CH_3)_2$. Kp_{39}: 210° (CROSSLEY, PRATT, *Soc.* **107**, 174).

Benzoesäure-[2.3.3-trimethyl-cyclohexylester], Benzoat des 1.1.2-Trimethyl-cyclohexanols-(3) $C_{16}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_8(CH_3)_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 61°; leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* **99**, 1109).

Benzoat des [γ-Oxy-butyl]-cyclohexans $C_{17}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_{11}$. Kp_{12}: 191°; D_4^{14}: 1,009; n_D^{14}: 1,5115 (VAVON, *C. r.* **154**, 1706; *A. ch.* [9] **1**, 193).

Benzoat des l-Carvomenthols (aus d-Carvon) $C_{17}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3)_2$, $CH(CH_3)_2$. K_{15}: 185—186°; D_4^{20}: 1,006; n_D^{20}: 1,509; $[\alpha]_{578}$: —12,9°; $[\alpha]_{436}$: —22,8° (VAVON *C. r.* **153**, 70).

Benzoesäure-l-menthylester, [l-Menthyl]-benzoat $C_{17}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 115)*. *B.* Durch Erhitzen von l-Menthol-Magnesiumjodid $C_{10}H_{19} \cdot O \cdot MgI$ mit Benzoesäureäthylester in wasserfreiem Äther (STADNIKOW, *Ж.* **47**, 1116; *C.* **1916** I, 1067). — F: 55—56° (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* **101**, 119). Kp_{18}: 191—192° (ST.). D_4^{20}: 1,002 (unterkühlt); D_4^{100}: 0,9417 (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1750). $[\alpha]_D^{20}$ (unterkühlt): ca. —92°; $[\alpha]_D^{100}$: —89,47° (unverdünnt) (C., D.); $[\alpha]_D$: —84,39° (in Chloroform; c = 5) (P., L.), —86,61° (in Chloroform; c = 5) (KENYON, PICKARD, *Soc.* **107**, 52); $[\alpha]_D^{12-14}$: —85,60° (in Chloroform; c = 5) (HILDITCH, *Soc.* **99**, 233); $[\alpha]_D$: —90,38° (in Benzol; c = 5) (K., P.), —91,10°

[1]) **Auf das Benzoat des Alkohols $C_{30}H_{62}O$ aus Carnaubawachs beziehen sich auch die Angaben über Myricylbenzoat von GASCARD (*Bl.* [3] **11**, 186; *Hptw., S. 114).**

[2]) **Die Angaben über die unter dieser Bezeichnung im *Hptw., S. 114* aufgeführte Verbindung beziehen sich auf Ester, die aus „Melissylalkohol" aus Lorbeerfett (MATTHES, SANDER, *Ar.* **246**, 170) bezw. aus dem Alkohol $C_{30}H_{62}O$ aus Carnaubawachs (GASCARD, *Bl.* [3] **11**, 186) hergestellt sind; vgl. auch Ergw. Bd. I, S. 222, 223; PUMMERER, KRANZ, *B.* **62**, 2621.**

(in Benzol; c = 10) (RUPE, *A.* **409**, 341). Rotationsdispersion der Lösungen in Benzol und Chloroform: R.; K., P.

Benzoesäure - d - menthylester, [d - Menthyl] - benzoat $C_{17}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 56° (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* **101**, 121). — $[\alpha]_D$: +90,72° (in Benzol; c = 1).

Benzoesäure - dl - menthylester, [dl - Menthyl] - benzoat $C_{17}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dl-Menthol beim Erwärmen mit Benzoesäureanhydrid (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* **101**, 116). — Zähes Öl.

Benzoat des Tetrahydroelemols $C_{22}H_{34}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{15}H_{25}$. Kp_{12}: 210—215°; D^{20}: 0,9927; n_D: 1,5092; α_D: —8° (SEMMLER, LIAO, *B.* **50**, 1287).

Benzoat des inakt. Santenols $C_{16}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_9H_{15}$. Prismen (aus Alkohol). F: 79° (KOMPPA, HINTIKKA, *A.* **387**, 310).

Benzoat des dl-Camphenilols $C_{16}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_9H_{15}$. Gelbliches, in Kältemischung nicht erstarrendes Öl. Kp_{15}: 172°; D^{20}: 1,080; n_D^{20}: 1,531 (KOMPPA, HINTIKKA, *A.* **387**, 300).

Benzoat des l-Pulegenalkohols $C_{17}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. Zähes Öl. $Kp_{9,5}$: 186,5—187,5° (RUPE, BÜRGIN, *B.* **43**, 1229).

Benzoat des Myrtenols $C_{17}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{15}$. $[\alpha]_D^{20}$: +36,67° (unverdünnt); Rotationsdispersion: RUPE, *A.* **409**, 345.

Benzoat des Elemols $C_{22}H_{30}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{15}H_{25}$. Kp_{10}: 214—218°; D^{20}: 1,0287; n_D: 1,5378; α_D: — 6° (l = 10 cm) (SEMMLER, LIAO, *B.* **49**, 795).

Benzoesäurephenylester, Phenylbenzoat $C_{13}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$ *(S. 116)*. *B.* Durch Erhitzen des Kaliumsalzes der Phenylschwefelsäure mit Kaliumbenzoat auf 200—250° (CZAPEK, *M.* **35**, 637). — Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: LEY, *C.* **1919** I, 947. Zustandsdiagramm des Systems Wasser-Phenol-Benzoesäure-Benzoesäurephenylester: VAN'T HOFF, *C.* **1910** I, 83. Thermische Analyse des Systems mit Trichloressigsäure (Eutektikum bei ca. 10° und 37 Mol.-% Benzoesäurephenylester): KENDALL, BOOGE, *Am. Soc.* **38**, 1722, 1724. — Geschwindigkeit der Verseifung durch alkoh. Kalilauge: MCCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* **105**, 1305. Hydrolyse durch wäßr. Lösungen von Glykokoll, Alanin, Phenylalanin, Asparaginsäure und Glutaminsäure: HAMLIN, *Am. Soc.* **35**, 625, 1899. Hydrolyse durch Ricinuslipase: H.

Benzoesäure-[2.5-dichlor-phenylester] $C_{13}H_8O_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Cl_2$. Nadeln. F: 69° (HOLLEMAN, *R.* **37**, 105).

Benzoesäure-pentachlorphenylester $C_{13}H_5O_2Cl_5 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6Cl_5$ *(S. 117)*. F: 159°; schwer löslich in heißem Alkohol, sonst fast unlöslich (BRAZIER, MCCOMBIE, *Soc.* **101**, 977).

Benzoesäure - [2.4.6 - trichlor - 3 - brom - phenylester] $C_{13}H_6O_2Cl_3Br = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6HCl_3Br$. Krystalle (aus Alkohol). F: 102° (MCCOMBIE, WARD, *Soc.* **103**, 2005).

Benzoesäure-[2.4.5.6-tetrachlor-3-brom-phenylester] $C_{13}H_5O_2Cl_4Br = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6Cl_4Br$. Prismen (aus Methanol). F: 169°; schwer löslich in Alkohol und Methanol, leicht in Aceton (MCCOMBIE, WARD, *Soc.* **103**, 2006).

Benzoesäure-[2.4-dibrom-phenylester] $C_{13}H_8O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Br_2$ *(S. 118)*. F: 97,5° (korr.) (POPE, WOOD, *Soc.* **101**, 1825).

Benzoesäure-pentabromphenylester $C_{13}H_5O_2Br_5 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6Br_5$. Prismen (aus Alkohol). F: 177° (BONNEAUD, *Bl.* [4] **7**, 777).

Benzoesäure - [2 - chlor - 4 - jod - phenylester] $C_{13}H_8O_2ClI = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3ClI$. Krystalle (aus Methanol). F: 72° (BRAZIER, MCCOMBIE, *Soc.* **101**, 973).

Benzoesäure-[2-chlor-4-jodoso-phenylester] $C_{13}H_8O_3ClI = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Cl \cdot IO$. — Chlorid $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Cl \cdot ICl_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in die Chloroformlösung von Benzoesäure-[2-chlor-4-jod-phenylester] (BRAZIER, MCCOMBIE, *Soc.* **101**, 973). F: 126—127° (Zers.). Beständig.

Benzoesäure-[2.6-dichlor-4-jod-phenylester] $C_{13}H_7O_2Cl_2I = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Cl_2I$. Krystalle (aus Methanol). F: 62—63°; leicht löslich in Alkohol und Benzol (BRAZIER, MCCOMBIE, *Soc.* **101**, 974).

Benzoesäure - [2.6 - dichlor - 4 - jodoso - phenylester] $C_{13}H_7O_3Cl_2I = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot IO$. — Chlorid $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot ICl_2$. Gelbe Blättchen. F: 125° (Zers.) (BRAZIER, MCCOMBIE, *Soc.* **101**, 974).

Benzoesäure-[2.4.6-trichlor-3-jod-phenylester] $C_{13}H_6O_2Cl_3I = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6HCl_3I$. Nadeln (aus Alkohol). F: 136—138°; leicht löslich in Aceton, schwer in Methanol und Alkohol (McCombie, Ward, *Soc.* **103**, 2003).

Benzoesäure - [2.3.6 - trichlor - 4 - jodoso - phenylester] $C_{13}H_6O_3Cl_3I = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6HCl_2 \cdot IO$. — Chlorid $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6HCl_3 \cdot ICl_2$. F: 133—134° (Zers.) (Brazier, McCombie, *Soc.* **101**, 975).

Benzoesäure - [2.4.5.6 - tetrachlor - 3 - jod - phenylester] $C_{13}H_5O_2Cl_4I = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6Cl_4I$. Prismen (aus Alkohol). F: 175—176°; leicht löslich in Aceton, schwer in Methanol und Alkohol, unlöslich in Petroläther (McCombie, Ward, *Soc.* **103**, 2004).

Benzoesäure - [2.3.5.6 - tetrachlor - 4 - jod - phenylester] $C_{13}H_5O_2Cl_4I = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6Cl_4I$. Tafeln (aus Methanol). F: 110—111° (Brazier, McCombie, *Soc.* **101**, 976).

Benzoesäure-[2.6-dibrom-4-jod-phenylester] $C_{13}H_7O_2Br_2I = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Br_2I$. Prismatische Nadeln (aus verd. Methanol). F: 97° (King, McCombie, *Soc.* **103**, 228).

Benzoesäure - [2.6 - dibrom - 4 - jodoso - phenylester] $C_{13}H_7O_3Br_2I = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot IO$. — Chlorid $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot ICl_2$. Gelbes Pulver. F: 123—125° (Zers.) (King, McCombie, *Soc.* **103**, 228).

Benzoesäure - [2.4 - dijod - phenylester] $C_{13}H_8O_2I_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3I_2$ *(S. 118)*. Nadeln (aus Methanol oder Petroläther). F: 98° (King, McCombie, *Soc.* **103**, 229).

Benzoesäure - [4 (oder 2) - jod - 2 (oder 4) - jodoso - phenylester] $C_{13}H_8O_3I_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3I \cdot IO$. — Chlorid $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3I \cdot ICl_2$. Gelbliches Pulver. F: 134—135° (Zers.) (King, McCombie, *Soc.* **103**, 229).

Benzoesäure - [6 - chlor - 2.4 - dijod - phenylester] $C_{13}H_7O_2ClI_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2ClI_2$. Amorph. F: ca. 92° (King, McCombie, *Soc.* **103**, 231).

Benzoesäure-[6-chlor-4 (oder 2)-jod-2 (oder 4)-jodoso-phenylester] $C_{13}H_7O_3ClI_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2ClI \cdot IO$. — Chlorid $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2ClI \cdot ICl_2$. Gelbes Pulver. F: 117—119° (King, McCombie, *Soc.* **103**, 231).

Benzoesäure - [4.6 (oder 2.6) - dijod - 2 (oder 4) - jodoso - phenylester] $C_{13}H_7O_3I_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2I_2 \cdot IO$. — Chlorid $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2I_2 \cdot ICl_2$. F: 132—134° (Zers.) (King, McCombie, *Soc.* **103**, 227). Sehr beständig. Bei der Einw. von Kalilauge entsteht Benzoesäure-[2.4.6-trijod-phenylester].

Benzoesäure-[2.4-dinitro-phenylester] $C_{13}H_8O_6N_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ *(S. 119)*. Verwendung als Holzkonservierungsmittel: Grubenholzimprägnierung G. m. b. H., D. R. P. 281694; *C.* **1915 I**, 282.

Benzoesäure-[5-chlor-2-methyl-phenylester] $C_{14}H_{11}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Cl \cdot CH_3$. Blättchen (aus Alkohol). F: 53—54°; leicht löslich in Alkohol und Eisessig (Zincke, *A.* **417**, 208).

Benzoesäure - [4.5 - dichlor - 2 - methyl - phenylester] $C_{14}H_{10}O_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CH_3$. Nadeln (aus Benzol). F: 80—81°; leicht löslich in Alkohol und Eisessig (Zincke, *A.* **417**, 207).

Benzoesäure - [3.4.6 - trichlor - 2 - methyl - phenylester] $C_{14}H_9O_2Cl_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6HCl_2 \cdot CH_3$. Nadeln (aus Eisessig). F: 110°; ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig (Zincke, *A.* **417**, 206).

Benzoesäure-[5-brom-2-methyl-phenylester] $C_{14}H_{11}O_2Br = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Br \cdot CH_3$. Blättchen (aus Methanol). F: 41° (Janney, *A.* **398**, 360).

Benzoesäure - [4.6 - dibrom - 2 - methyl - phenylester] $C_{14}H_{10}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_3$. Prismen (aus Alkohol). F: 75—77°; schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther, Benzol und Chloroform (Autenrieth, Beuttel, *Ar.* **248**, 126).

Benzoesäure - [3.6 - dibrom - 2 - methyl - phenylester] $C_{14}H_{10}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_3$. Nadeln (aus Essigsäure). F: 104°; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (Janney, *A.* **398**, 362).

Benzoesäure - m - tolylester, m - Tolylbenzoat, m - Kresylbenzoat $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ *(S. 120)*. Liefert bei der Einw. von Chlor bis zur berechneten Gewichtszunahme bei 180° Benzoesäure-[3-dichlormethyl-phenylester] (Raschig, D. R. P. 233631; *C.* **1911 I**, 1388; *Frdl.* **10**, 163).

Benzoesäure-[3-dichlormethyl-phenylester] $C_{14}H_{10}O_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHCl_2$. *B.* Aus m-Tolylbenzoat bei der Einw. von Chlor bis zur berechneten Gewichtszunahme bei 180° (Raschig, D. R. P. 233631; *C.* **1911 I**, 1388; *Frdl.* **10**, 163). — Öl. Läßt sich auch im Vakuum nicht unzersetzt destillieren. — Liefert beim Kochen mit Calciumcarbonat und Wasser unter 4—5 Atm. Druck m-Oxy-benzaldehyd und Benzoesäure.

Benzoesäure-[2.4.5.6-tetrachlor-3-methyl-phenylester] $C_{14}H_8O_2Cl_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6Cl_4 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 143—144° (CROWTHER, MCCOMBIE, *Soc.* **103**, 547).

Benzoesäure-[4-brom-3-methyl-phenylester] $C_{14}H_{11}O_2Br = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Br \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 83—83,5°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (v. WALTHER, ZIPPER, *J. pr.* [2] **91**, 377).

Benzoesäure-[2.4.6-tribrom-3-methyl-phenylester] $C_{14}H_9O_2Br_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6HBr_3 \cdot CH_3$. Plättchen (aus Eisessig). F: 87°; leicht löslich in Benzol und Äther, schwer löslich in Alkohol (VAN ERP, *R.* **30**, 283).

Benzoesäure-p-tolylester, p-Tolylbenzoat, p-Kresylbenzoat $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ *(S. 120)*. F: 72°. (HELLER, *B.* **46**, 1503).

Benzoesäure-[2-chlor-4-methyl-phenylester] $C_{14}H_{11}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Cl \cdot CH_3$. Platten (aus Petroläther). F: 71—72° (AUWERS, *B.* **44**, 801).

Benzoesäurebenzylester, Benzylbenzoat $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ *(S. 121)*. *V.* Im Blütenöl der Hyazinthen (ENKLAAR, *C.* **1910** I, 646). — *B.* Bei der Belichtung von Benzaldehyd im Rohr bei Gegenwart von Jod (MASCARELLI, *R. A. L.* [5] **19** I, 385; MASC., BOSINELLI, *R. A. L.* [5] **19** I, 562; *G.* **42** I, 85). Zur Bildung aus Benzaldehyd und Natriumbenzylat vgl. BERKELEY, *Soc.* **109**, 522; Organic Syntheses **2** [New York 1922], S. 5. Benzylbenzoat entsteht beim Erwärmen von Kaliumbenzoat und Benzylchlorid in Gegenwart von wenig Triäthylamin auf 95—100° (BASF, D. R. P. 268621; *C.* **1914** I, 310; *Frdl.* **11**, 206). Beim Erhitzen eines Gemisches von Benzoesäure und Benzylacetat im Rohr auf 210° (REID, *Am.* **45**, 513); Gleichgewicht dieser Reaktion: R. Beim Erhitzen eines Gemisches von Benzylacetat und Äthylbenzoat im Rohr auf 210—216° (R., *Am.* **45**, 516). — Kp_{12}: 189—191° (MASC.); Kp_{15}: 183—184° (ZONEW, *Ж.* **48**, 577; *C.* **1923** I, 1497); $Kp_{4,5}$: 156° (GILDEMEISTER, vgl. C. v. RECHENBERG, Einfache und fraktionierte Destillation, 2. Aufl. [Miltitz 1923], S. 305). $D_{12}^{15,5}$: 1,1210 (DOBROSSERDOW, *Ж.* **43**, 123; *C.* **1911** I, 955); D_4^t zwischen —21,8° (1,153) (unterkühlt) und 210,5° (0,965): JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 138. Viscosität bei 25°: 0,0845 g/cm sec (KENDALL, MONROE, *Am. Soc.* **39**, 1797). Oberflächenspannung zwischen —21,8° (47,4 dyn/cm) (unterkühlt) und 210,5° (26,6 dyn/cm): J. $n_{Cl}^{21,5}$: 1,5628; $n_D^{21,5}$: 1,5685; $n_\beta^{21,5}$: 1,5851 (COTTON, MOUTON, *A. ch.* [8] **28**, 218). Dielektr.-Konstante bei 20°: 4,85 (λ = 60 cm) (D.). Magnetische Doppelbrechung: C., M. Löslichkeit in Natriumphenolat-Lösung: NEUBERG, *Bio. Z.* **76**, 128. Thermische Analyse des Systems mit Trichloressigsäure s. u. Viscosität der binären Systeme mit Benzol und Toluol: KENDALL, MONROE, *Am. Soc.* **39**, 1797. — Benzylbenzoat gibt beim Kochen mit Benzol in Gegenwart von Zinntetrachlorid Diphenylmethan, 1.4-Dibenzyl-benzol und Benzoesäure (ZONEW, *Ж.* **48**, 577; *C.* **1923** I, 1498). Liefert beim Erhitzen mit Natriummethylat in (vermutlich wasserhaltigem) Methanol entgegen der Angabe von CLAISEN (*B.* **20**, 649) Natriumbenzoat (TISCHTSCHENKO, WELZ, RABZEWITSCH-SUBKOWSKI, *Ж.* **44**, 142; *J. pr.* [2] **86**, 325, 334). Bei der Einw. von Phenylmagnesiumjodid auf Benzylbenzoat in Äther entstehen Diphenyl, Phenol, Benzylalkohol, Triphenylcarbinol, Benzyl-triphenylmethyl-äther und Benzoesäure (STADNIKOW, *Ж.* **46**, 883; **47**, 2041; *B.* **47**, 2140; **57**, 6; BOYD, HATT, *Soc.* **1927**, 902, 909). — Physiologische Wirkung: MACHT, *C.* **1919** III, 202.

Verbindung mit Trichloressigsäure (durch thermische Analyse nachgewiesen). $C_{14}H_{12}O_2 + C_2HO_2Cl_3$. Nadeln. F: 11,9° (KENDALL, BOOGE, *Am. Soc.* **38**, 1721).

Benzoesäure-[4-nitro-benzylester] $C_{14}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Durch Kochen von Kaliumbenzoat mit p-Nitro-benzylbromid in verd. Alkohol (REID, *Am. Soc.* **39**, 132). — F: 89°.

Benzoesäure-[5-brom-2.3-dimethyl-phenylester] $C_{15}H_{13}O_2Br = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Br(CH_3)_2$. Tafeln (aus Alkohol). F: 98°; leicht löslich in Aceton, Benzol, Chloroform und Essigester (CROSSLEY, *Soc.* **103**, 2182).

Benzoesäure-[5.6-dibrom-2.3-dimethyl-phenylester] $C_{15}H_{12}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6HBr_2(CH_3)_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 153°; leicht löslich in Chloroform und warmem Aceton, löslich in Essigester und Benzol (CROSSLEY, SMITH, *Soc.* **103**, 991).

Benzoesäure-[6-brom-3.4-dimethyl-phenylester] $C_{15}H_{13}O_2Br = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Br(CH_3)_2$. Tafeln (aus Alkohol). F: 51°; leicht löslich in Petroläther, Chloroform und Benzol (CROSSLEY, BARTLETT, *Soc.* **103**, 1299).

Benzoesäure-[5-brom-3.4-dimethyl-phenylester] $C_{15}H_{13}O_2Br = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Br(CH_3)_2$. Tafeln (aus Methanol). F: 85°; leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol und Essigester (CROSSLEY, BARTLETT, *Soc.* **103**, 1301).

Benzoesäure - [5 - chlor - 2.4 - dimethyl - phenylester] $C_{15}H_{13}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Cl(CH_3)_2$. Prismen. F: 84,5—85,5°; leicht löslich in Eisessig, kaum löslich in Wasser (BAMBERGER, REBER, *B.* **46**, 796).

Benzoesäure - [6 - brom - 2.4 - dimethyl - phenylester] $C_{15}H_{13}O_2Br = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Br(CH_3)_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 49—50,5°; löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (BAMBERGER, REBER, *B.* **46**, 808).

Benzoesäure-[3.5.6-tribrom-2.4-dimethyl-phenylester] $C_{15}H_{11}O_2Br_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6Br_3(CH_3)_2$. Säulen oder Platten (aus Ligroin + Eisessig). F: 151—152°; ziemlich leicht löslich in Alkohol, Ligroin und Eisessig in der Hitze (BAMBERGER, REBER, *B.* **46**, 807).

Benzoesäure - [2 - nitro - 3.5 - dimethyl - phenylester] $C_{15}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)_2$. Prismen (aus Ligroin). F: 71—72° (v. AUWERS, BORSCHE, *B.* **48**, 1714).

Benzoesäure-[3.4.6-tribrom-2.5-dimethyl-phenylester] $C_{15}H_{11}O_2Br_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6Br_3(CH_3)_2$ *(S. 122)*. F: 128—129° (BAMBERGER, REBER, *B.* **46**, 807).

Benzoesäure - [4 - brom - 2 - (β.γ - dibrom - propyl) - phenylester] $C_{16}H_{13}O_2Br_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Br \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$. *B.* Aus Benzoesäure-[4-brom-2-allyl-phenylester] und Brom in CS_2 bei 0° (ADAMS, RINDFUSZ, *Am. Soc.* **41**, 660). — Krystalle (aus Ligroin). F: 98,5°. Einw. von alkoh. Kalilauge: A., R.; CLAISEN, *B.* **53**, 324.

Benzoesäure - [2.6 - dinitro - 4 - propyl - phenylester] $C_{16}H_{14}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-4-oxy-1-propyl-benzol und Benzoesäureanhydrid (THOMS, DRAUZBURG, *B.* **44**, 2130). — F: 86,5—87°.

Benzoat des d-Methyl-benzyl-carbinols $C_{15}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Kp_{18}: 197°; D; zwischen 17,5° (1,0975) und 137° (0,9985): KENYON, PICKARD, *Soc.* **107**, 121, 123. n_D^{25}: 1,5560. $[\alpha]_D$ zwischen 20° (+65,07°) und 180° (+51,00°) (unverdünnt); $[\alpha]_D^{20}$: +70,49° (in Alkohol; c = 5), +69,49° (in CS_2; c = 5); Rotationsdisperion der unverdünnten Substanz und der Lösungen in Alkohol und CS_2: K., P., *Soc.* **107**, 123, 130.

Benzoesäure - [dl - β - phenyl - propylester], Benzoat des dl-Hydratropaalkohols $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5$. Kp_{15}: 218—220° (COHEN, MARSHALL, WOODMAN, *Soc.* **107**, 899).

Benzoat des dl - Methyl - β - phenäthyl - carbinols $C_{17}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Kp_{12}: 196°; D_4^{15}: 1,058; n_D^{15}: 1,545 (VAVON, *C. r.* **154**, 1706; *A. ch.* [9] **1**, 192).

Benzoesäure-[4-methyl-2-isopropyl-phenylester] $C_{17}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. Prismen. F: 60°; leicht löslich in Benzol und Benzin, weniger löslich in Alkohol (FRIES, *A.* **372**, 229).

Benzoesäure - [4 - (β - nitro - vinyl) - phenylester], ω - Nitro - 4 - benzoyloxy - styrol $C_{15}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Benzoyloxy-benzaldehyd bei der Einw. von Nitromethan in wäßrig-alkoholischer Kalilauge bei 0° und folgendem Ansäuern mit Salzsäure (REMFRY, *Soc.* **99**, 286) oder bei der Einw. von Nitromethan in Methanol + Alkohol bei Gegenwart von Natriummethylat und folgendem Ansäuern mit Salzsäure (ROSENMUND, *B.* **46**, 1040). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 153—155° (Ro.), 156° (Re.). Schwer löslich in Alkohol und Äther (Ro.).

Benzoesäure-[4-brom-2-allyl-phenylester] $C_{16}H_{13}O_2Br = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Br \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH_2$. Kp_{25}: 234—236°; D^{24}: 1,308; n_D^{25}: 1,589 (ADAMS, RINDFUSZ, *Am. Soc.* **41**, 660).

α-Benzoyloxy-β-methyl-α-phenyl-α-propylen, Benzoat der Enolform des Isopropylphenylketons $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(C_6H_5){:}C(CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf die Natriumverbindung des Isopropylphenylketons, neben β.β-Dibenzoylpropan (HALLER, BAUER, *C. r.* **153**, 146). — Nadeln. F: 53—54°. $Kp_{13,5}$: 194—196°. — Wird bei der Einw. von kalter alkoholischer Kalilauge in Benzoesäure und Isopropylphenylketon gespalten.

Benzoat des 2-Oxy-2-methyl-hydrindens $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_9H_8 \cdot CH_3$. F: 145° (v. BRAUN, KRUBER, DANZIGER, *B.* **49**, 2653).

Benzoat des 1 - Methyl - 4 - isopropyl - 2 - [α - phenäthyl] - cyclohexen - (2) - ols - (3) $C_{25}H_{30}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_6(CH_3)(C_2H_7) \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Durch aufeinanderfolgende Einw. von Methylmagnesiumjodid und Benzoylchlorid auf eine äther. Lösung von 2-Benzal-menthon [aus akt. Hydrochlorbenzalmenthon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 203) und Kalilauge] (BOEDTKER, *C. r.* **154**, 437). — Krystalle (aus Alkohol). F: 152—153°. $[\alpha]_D^{20.4}$: +145° 40′ (in Benzol). — Liefert bei der Verseifung mit alkoh. Kalilauge rechtsdrehendes 2-α-Phenäthyl-menthon.

Benzoat des 1-Methyl-4-isopropyl-2-[α-isoamyl-benzyl]-cyclohexen-(2)-ols-(3) $C_{29}H_{38}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_6(CH_3)(C_3H_7) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch aufeinanderfolgende Einw. von Isoamylmagnesiumbromid und Benzoylchlorid auf eine äther. Lösung von 2-Benzal-menthon [aus akt. Hydrochlorbenzalmenthon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 203) und Kalilauge] (BOEDTKER, *C. r.* **154**, 438). — Krystalle. F: 93—94°. $[\alpha]_D^{18.5}$:

+ 186° 29′ (in Benzol). — Liefert bei der Verseifung mit alkoh. Kalilauge rechtsdrehendes 2-[α-Isoamyl-benzyl]-menthon.

Benzoesäure-β-naphthylester, β-Naphthylbenzoat $C_{17}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_7$ *(S. 125).* Krystallographisches: GAUBERT, *C.* 1910 I, 1000. 100 g 95%ig. Ameisensäure lösen bei 18,6° 0,25 g β-Naphthylbenzoat; β-Naphthylbenzoat ist leicht löslich in siedender Ameisensäure (ASCHAN, *Ch. Z.* 37, 1117).

Benzoesäure-[4-methyl-naphthyl-(1)-ester] $C_{18}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot CH_3$. Prismen (aus Äther). F: 81—82°; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (LESSER, *A.* 402, 26).

Benzoat des Dimethyl-α-naphthyl-carbinols $C_{20}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_{10}H_7$. Krystalle (aus Alkohol). F: 100,5° (KAY, MORTON, *Soc.* 105, 1582).

Benzoesäure-benzhydrylester, Benzhydrylbenzoat, Benzoat des Diphenyl-carbinols $C_{20}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_5)_2$ *(S. 126).* *B.* Aus Benzoesäure und Diphenyldiazomethan in Äther (STAUDINGER, ANTHES, PFENNINGER, *B.* 49, 1936). Aus Chlormethylendibenzoat beim Erhitzen mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (WENZEL, *M.* 35, 971).

Benzoesäure-[1-allyl-naphthyl-(2)-ester] $C_{20}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$. Krystalle (aus Methanol). F: 65° (CLAISEN, *B.* 45, 3159).

α-Phenyl-β-[4-benzoyloxy-phenyl]-äthan, 4-Benzoyloxy-dibenzyl $C_{21}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. F: 99°; schwer löslich in Alkohol (v. BRAUN, DEUTSCH, KOSCHELSKI, *B.* 46, 1516).

Benzoesäure-[fluorenyl-(9)-ester], [Fluorenyl-(9)]-benzoat, 9-Benzoyloxy-fluoren $C_{20}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{13}H_9$ [1] *(vgl. S. 126).* *B.* Bei längerem Erwärmen von Diphenylendiazomethan mit überschüssiger Benzoesäure bis auf 80° (STAUDINGER, GAULE, *B.* 49, 1957). — Schwach rötliche Krystalle (aus CS_2). F: 100°.

α-[2.4-Dinitro-phenyl]-β-[4-benzoyloxy-phenyl]-äthylen, 2′.4′-Dinitro-4-benzoyloxy-stilben $C_{21}H_{14}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 170° (PFEIFFER, *A.* 411, 138).

10-Nitro-9-benzoyloxy-anthracen, Benzoat des 10-Nitro-anthranols-(9) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 258) $C_{21}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{14}H_8 \cdot NO_2$. Gelbe Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 238° (Zers.); schwer löslich in Alkohol (K. H. MEYER, SANDER, *A.* 396, 151).

10-Chlor-3 (oder 6)-brom-9-benzoyloxy-phenanthren $C_{21}H_{12}O_2ClBr = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{14}H_7ClBr$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 179—180° (J. SCHMIDT, LUMPP, *B.* 43, 429).

α-Chlor-4-benzoyloxy-triphenylmethan, 4-Benzoyloxy-triphenylchlormethan $C_{26}H_{19}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CCl(C_6H_5)_2$. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von 4-Benzoyloxy-triphenylcarbinol in Benzol mit Chlorwasserstoff bei Gegenwart von Calciumchlorid (GOMBERG, JICKLING, *Am. Soc.* 37, 2588). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 105°. — Beim Behandeln mit Silber und Sauerstoff in Benzol entsteht Bis-[4-benzoyloxy-triphenylmethyl]-peroxyd; beim Erhitzen der Lösung in Benzol mit Silber erhält man α.α.β.β-Tetraphenyl-α.β-bis-[4-benzoyloxy-phenyl]-äthan.

1-Benzoyloxy-perylen $C_{27}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{20}H_{11}$. Citronengelbe Nädelchen (aus Essigsäure). F: 170—170,5° (WEITZENBÖCK, SEER, *B.* 46, 1998).

Kupplungsprodukte aus Benzoesäure und acyclischen sowie isocyclischen Polyoxy-Verbindungen.

Monobenzoat des Äthylenglykols, α-Oxy-β-benzoyloxy-äthan $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von Natriumbenzoat und Glykolchlorhydrin auf 145° (BAYER & Co., D. R. P. 245532; *C.* 1912 I, 1407; *Frdl.* 10, 1106). Beim Erhitzen von Benzoesäure-[β-chlor-äthylester] mit Natriumacetat-Lösung im Rohr auf 130° (B. & Co.). — F: 45°. Kp_{20}: 176—180°. — Über die Verwendung einer alkoh. Lösung von Äthylenglykolmonobenzoat unter der Bezeichnung „Ristin" als Mittel gegen Krätze vgl. *C.* 1912 I, 599; TREITEL, *C.* 1913 II, 1327; MOSES, *C.* 1913 II, 1327; v. CUBE, *C.* 1920 I, 232.

Benzoat des [β-Oxy-äthyl]-[anthrachinonyl-(1)]-sulfids, [β-Benzoyloxy-äthyl]-[anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{23}H_{16}O_4S = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. Gelbe Nadeln (aus Toluol). F: 201° (GATTERMANN, *A.* 393, 145).

---

[1] Die Konstitution des obigen Präparats wird nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] von KLIEGL, WÜNSCH, WEIGELE (*B.* 59, 632) bestätigt; nach dem Verfahren von SCHMIDT, STÜTZEL (*A.* 370, 19) konnten K., W., W. 9-Benzoyloxy-fluoren nicht erhalten.

Benzoat des [β-Oxy-äthyl]-[anthrachinonyl-(2)]-sulfids, [β-Benzoyloxy-äthyl]-[anthrachinonyl-(2)]-sulfid $C_{28}H_{16}O_4S = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. Gelbe Nadeln (aus Toluol). F: 128,5° (GATTERMANN, *A.* **393**, 154).

Dibenzoat des Trimethylenglykols, α.γ-Dibenzoyloxy-propan $C_{17}H_{16}O_4 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2)_2CH_2$ *(S. 129)*. *B.* Aus Trimethylenbromid beim Erhitzen mit Natriumbenzoat auf 200°, neben Benzoesäure-[γ-brom-propylester] (v. BRAUN, *B.* **46**, 1784). — F: 57°.

Dibenzoat des β-Brom-β-nitro-trimethylenglykols, β-Brom-β-nitro-α.γ-dibenzoyloxy-propan $C_{17}H_{14}O_6NBr = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2)_2CBr \cdot NO_2$. Prismen (aus Alkohol). F: 104° (E. SCHMIDT, WILKENDORF, *B.* **52**, 398).

Dibenzoat des α.α'-Dimethyl-äthylenglykols, β.γ-Dibenzoyloxy-butan $C_{18}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Gemisch der stereoisomeren α.α'-Dimethyl-äthylenglykole bei der Einw. von Benzoesäureanhydrid und Natriumbenzoat (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **44**, 1285; *R. A. L.* [5] **20** I, 718). — a) Feste Form. Monokline Krystalle (aus Petroläther). F: 77° (C., S.; *Groth, Ch. Kr.* **5**, 264). — b) Flüssige Form. Nicht rein erhalten. Kp_{16}: 217—218° (C., S.).

Dibenzoat des niedrigerschmelzenden 1-Methyl-cyclohexandiols-(3.5) $C_{21}H_{22}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot HC<\begin{matrix}CH_2 \text{———} CH(CH_3)\\ CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5)\end{matrix}>CH_2$. Sechsseitige Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 81°; leicht löslich in Chloroform, Benzol und warmem Alkohol (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* **107**, 606).

Dibenzoat des 1.1-Dimethyl-cyclohexandiols-(3.5) $C_{22}H_{24}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot HC<\begin{matrix}CH_2 \text{———} C(CH_3)_2\\ CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5)\end{matrix}>CH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 135—136°; leicht löslich in Chloroform, Benzol, Essigester und warmem Petroläther (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* **107**, 604).

Dibenzoat des 1-Isopropyl-cyclohexandiols-(3.5) $C_{23}H_{26}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot HC<\begin{matrix}CH_2 \text{—} CH[CH(CH_3)_2]\\ CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5)\end{matrix}>CH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 84°; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther und Alkohol (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* **107**, 608).

Dibenzoat des 1.1.2-Trimethyl-cyclohexandiols-(3.5) $C_{23}H_{26}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot HC<\begin{matrix}CH_2 \text{———} C(CH_3)_2\\ CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5)\end{matrix}>CH \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 97° (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* **107**, 607).

Dibenzoat des bei 135° schmelzenden 1.1.1.6.6.6-Hexachlor-hexin-(3)-diols-(2.5) $C_{20}H_{12}O_4Cl_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CCl_3) \cdot C \equiv C \cdot CH(CCl_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. F: 110—112° (DUPONT, *C. r.* **150**, 1122).

Dibenzoat des bei 117,5—118° schmelzenden 1.1.1.6.6.6-Hexachlor-hexin-(3)-diols-(2.5) $C_{20}H_{12}O_4Cl_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CCl_3) \cdot C \equiv C \cdot CH(CCl_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. F: 95—96° (DUPONT, *C. r.* **150**, 1122; *A. ch.* [8] **30**, 506).

Dibenzoat der Dioxy-Verbindung $C_{10}H_{18}O_2$ **aus Fenchon** (Ergw. Bd. VI, S. 377) $C_{24}H_{26}O_4 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_{10}H_{16}$. Krystalle (aus Essigsäure). F: 99° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **43**, 1348; *R. A. L.* [5] **19** I, 538).

3-Chlor-brenzcatechin-2-methyläther-1-benzoat, Benzoat des 6-Chlor-guajacols $C_{14}H_{11}O_3Cl = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot CH_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 36,5—38° (JONA, *R. A. L.* [5] **21** II, 208).

3-Chlor-brenzcatechin-dibenzoat $C_{20}H_{13}O_4Cl = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Nadeln. F: 108—109°; leicht löslich in Benzol, Chloroform und heißem Alkohol, schwer in Äther und kaltem Alkohol (WILLSTÄTTER, MÜLLER, *B.* **44**, 2184).

4-Chlor-brenzcatechin-2-methyläther-1-benzoat, Benzoat des 5-Chlor-guajacols $C_{14}H_{11}O_3Cl = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot CH_3$ *(vgl. S. 131)*. Schuppen (aus Alkohol). F: 79° bis 80°; löslich in Petroläther (JONA, POZZI, *G.* **41** I, 736).

4-Chlor-brenzcatechin-1-methyläther-2-benzoat, Benzoat des 4-Chlor-guajacols $C_{14}H_{11}O_3Cl = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 131)*. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 56—58°; sehr wenig löslich in Ligroin, sehr leicht in Alkohol (JONA, POZZI, *G.* **41** I, 732).

4-Chlor-brenzcatechin-dibenzoat $C_{20}H_{13}O_4Cl = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Äther). F: 96—97°; sehr leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in Alkohol und Äther (WILLSTÄTTER, MÜLLER, *B.* **44**, 2184).

4.5-Dichlor-brenzcatechin-dibenzoat $C_{20}H_{12}O_4Cl_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Tafeln oder Prismen. F: 140—140,5°; leicht löslich in heißem Alkohol, ziemlich leicht in Äther (WILLSTÄTTER, MÜLLER, *B.* **44**, 2185).

4-Brom-brenzcatechin-1-methyläther-2-benzoat, Benzoat des 4-Brom-guajacols $C_{14}H_{11}O_3Br = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CH_3$ *(vgl. S. 131)*. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 73—75° (JONA, *R. A. L.* [5] **21** II, 205).

4-Nitro-brenzcatechin-1-äthyläther-2-benzoat $C_{15}H_{13}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Nitrieren des Benzoats des Brenzcatechinmonoäthyläthers mit kalter Salpetersäure (D: 1,42) (G. M. ROBINSON, R. ROBINSON, *Soc.* **111**, 933). — Nadeln (aus Methanol). F: 101—102°. — Liefert beim Verseifen mit siedender, wäßrig-alkoholischer Kalilauge 4-Nitro-brenzcatechin-1-äthyläther.

4-Nitro-brenzcatechin-dibenzoat $C_{20}H_{13}O_6N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-brenzcatechin und Benzoylchlorid in Natronlauge (G. M. ROBINSON, R. ROBINSON, *Soc.* **111**, 934). Aus dem Dibenzoat des Brenzcatechins durch Nitrieren mit kalter Salpetersäure (D: 1,42) (R., R.). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 156°. Schwer löslich in Methanol.

Dibenzoat des Bis-[5-chlor-2-oxy-phenyl]-sulfids, Bis-[5-chlor-2-benzoyloxy-phenyl]-sulfid $C_{26}H_{16}O_4Cl_2S = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3Cl)_2S$. Nadeln (aus Alkohol + wenig Benzol). F: 145°; unlöslich in kaltem Alkohol und Äther, leicht in Benzol (RICHTER, *B.* **49**, 1025).

Dibenzoat des Bis-[5-chlor-2-oxy-phenyl]-sulfoxyds, Bis-[5-chlor-2-benzoyloxy-phenyl]-sulfoxyd $C_{26}H_{16}O_5Cl_2S = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3Cl)_2SO$. F: 207° (HILDITCH, SMILES, *Soc.* **99**, 980).

Dibenzoat des Bis-[5-chlor-2-oxy-phenyl]-trisulfids, Bis-[5-chlor-2-benzoyloxy-phenyl]-trisulfid $C_{26}H_{16}O_4Cl_2S_3 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3Cl)_2S_3$. Mikrokrystallinische Masse (aus CS_2). F: 145°; leicht löslich in heißem Benzol, unlöslich in Äther und Alkohol (RICHTER, *B.* **49**, 1025).

Resorcinmonobenzoat $C_{13}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot OH$ *(S. 131)*. *B.* Durch Erwärmen von Resorcin mit Benzoylchlorid und etwas Schwefelsäure auf 40—60°, neben viel Dibenzoat (REVERDIN, *Helv.* **1**, 207). — Liefert beim Nitrieren mit Salpetersäure (D: 1,2) in Eisessig die beiden Monobenzoate des 4-Nitro-resorcins (KAUFFMANN, KUGEL, *B.* **44**, 754). Liefert mit 1 Mol Brom in Eisessig 4-Brom-resorcin-1 (oder 3)-benzoat (FRIES, LINDEMANN, *A.* **404**, 61).

Resorcindibenzoat $C_{20}H_{14}O_4 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_4$ *(S. 131)*. *B.* Durch Erwärmen von Resorcin mit Benzoylchlorid und einigen Tropfen Schwefelsäure auf 40—60° (REVERDIN, *Helv.* **1**, 207).

4-Brom-resorcin-1(oder 3)-benzoat $C_{13}H_9O_3Br = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot OH$. *B.* Aus dem Monobenzoat des Resorcins und 1 Mol Brom in Eisessig (FRIES, LINDEMANN, *A.* **404**, 61). — Nadeln (aus Benzol oder Eisessig). F: 165°. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol. — Verseifung mit alkoh. Salzsäure: F., L.

Bei 189° schmelzendes 4-Nitro-resorcinmonobenzoat $C_{13}H_9O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$ *(vgl. S. 132)*. *B.* Aus dem Monobenzoat des Resorcins durch Nitrieren mit Salpetersäure (D: 1,2) in Eisessig, neben dem bei 124° schmelzenden Isomeren (s. u.) (KAUFFMANN, KUGEL, *B.* **44**, 754). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 189°. Leicht löslich in Aceton und heißem Eisessig, sonst schwer löslich.

Bei 124° schmelzendes 4-Nitro-resorcinmonobenzoat $C_{13}H_9O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$ *(vgl. S. 132)*. *B.* Aus dem Monobenzoat des Resorcins durch Nitrieren mit Salpetersäure (D: 1,2) in Eisessig, neben dem bei 189° schmelzenden Isomeren (s. o.) (KAUFFMANN, KUGEL, *B.* **44**, 754). — Hellgelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 124°. Leicht löslich in Chloroform und Aceton, sonst schwer löslich.

4.6-Dinitro-resorcindibenzoat $C_{20}H_{12}O_8N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Stäbchen (aus Alkohol). F: 343—344°; leicht löslich in Chloroform, Essigester und Aceton (HELLER, SOURLIS, *B.* **43**, 2582).

Benzoat des Methyl-[3-oxy-phenyl]-sulfids, Methyl-[3-benzoyloxy-phenyl]-sulfid $C_{14}H_{12}O_2S = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_3$. Nadeln (aus Petroläther). F: 56—57°; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (ZINCKE, EBEL, *B.* **47**, 929).

Benzoat des Methyl-[3-oxy-phenyl]-sulfoxyds, Methyl-[3-benzoyloxy-phenyl]-sulfoxyd $C_{14}H_{12}O_3S = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot CH_3$. Krystalle (aus Benzin). F: 83—84°; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Benzin (ZINCKE, EBEL, *B.* **47**, 930).

Benzoat des Methyl-[4(oder 6)-brom-3-oxy-phenyl]-sulfids, Methyl-[4(oder 6)-brom-3-benzoyloxy-phenyl]-sulfid $C_{14}H_{11}O_2BrS = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot S \cdot CH_3$. Krystalle (aus Benzin). F: 112—113°; leicht löslich in Äther und Alkohol (ZINCKE, EBEL, *B.* **47**, 930).

Hydrochinonmonobenzoat $C_{13}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot OH$ *(S. 132)*. Liefert bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,3) in Alkohol bei 75° 2-Nitro-hydrochinon-4-benzoat, bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,5) in Eisessig unterhalb 40° oder mit Salpetersäure (D: 1,3) in Eisessig bei 70—80° 2.6-Dinitro-hydrochinon-4-benzoat (RICHTER, *B.* **49**, 1399).

Hydrochinon-acetat-benzoat $C_{15}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 122°; leicht löslich in Aceton und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol (RICHTER, *B.* **49**, 1401).

2.6-Dibrom-hydrochinondibenzoat $C_{20}H_{12}O_4Br_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Platten (aus Alkohol). F: 136,3°; fast unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol und Chloroform (VAN ERP, *R.* **30**, 289).

2-Nitro-hydrochinon-4-benzoat $C_{13}H_9O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$. *B.* Aus Hydrochinonmonobenzoat in Alkohol und Salpetersäure (D: 1,3) bei 75° (RICHTER, *B.* **49**, 1401). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 95—96°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

2-Nitro-hydrochinon-4-methyläther-1-benzoat $C_{14}H_{11}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 89°; leicht löslich in Benzol und heißem Alkohol, schwer in Ligroin (KAUFFMANN, FRITZ, *B.* **43**, 1216). — Liefert bei der Reduktion mit Eisen in Eisessig 2-Benzamino-hydrochinon-4-methyläther.

Nitrohydrochinon-dibenzoat $C_{20}H_{13}O_6N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 133)*. F: 142° (RICHTER, *B.* **49**, 1401).

2.6-Dinitro-hydrochinon-4-benzoat $C_{13}H_8O_7N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot OH$. *B.* Aus Hydrochinonmonobenzoat in Eisessig durch Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,5) unterhalb 40° oder mit Salpetersäure (D: 1,3) bei 70—80° (RICHTER, *B.* **49**, 1399). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol + wenig Salzsäure). F: 151—152°. Leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in heißem Alkohol. — Färbt sich an der Luft orange. — Ammoniumsalz. Orangefarbene Nadeln. — Natriumsalz. Rote Nadeln. — Kaliumsalz. Rote Nadeln; schwer löslich in Wasser.

2.6-Dinitro-hydrochinon-4-acetat-1-benzoat $C_{15}H_{10}O_8N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 128—129°; unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Benzol (RICHTER, *B.* **46**, 3437).

2.6-Dinitro-hydrochinon-1-acetat-4-benzoat $C_{15}H_{10}O_8N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Gelblichgrüne, rechteckige Blättchen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 153°; schwer löslich in heißem Alkohol, leicht in heißem Eisessig (RICHTER, *B.* **49**, 1400).

2.6-Dinitro-hydrochinon-dibenzoat $C_{20}H_{12}O_8N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol + wenig Salzsäure). F: 152—153°; schwer löslich in siedendem Alkohol (RICHTER, *B.* **49**, 1400).

Dibenzoat des Bis-[4-oxy-2-methyl-phenyl]-sulfons, Bis-[4-benzoyloxy-2-methyl-phenyl]-sulfon $C_{28}H_{22}O_6S = [C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)]_2SO_2$. Prismen (aus Alkohol). F: 153—154°; leicht löslich in Benzol und Äther in der Wärme (ZEHENTER, *M.* **40**, 381).

Dibenzoat des Bis-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-sulfoxyds, Bis-[6-benzoyloxy-3-methyl-phenyl]-sulfoxyd $C_{28}H_{22}O_5S = [C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)]_2SO$. Platten (aus Alkohol). F: 173° (GAZDAR, SMILES, *Soc.* **97**, 2249).

Dibenzoat des Bis-[5-brom-6-oxy-3-methyl-phenyl]-disulfids, Bis-[5-brom-6-benzoyloxy-3-methyl-phenyl]-disulfid $C_{28}H_{20}O_4Br_2S_2 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2Br(CH_3) \cdot S-]_2$. Nadeln. F: 130—131°; leicht löslich in Benzol, schwer in Benzin (ZINCKE, KEMPF, *B.* **44**, 420).

Dibenzoat des Bis-[oxy-methyl-phenyl]-sulfons aus m-Kresol (Ergw. Bd. VI, S. 438) $C_{28}H_{22}O_6S = [C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)]_2SO_2$. Prismen (aus Toluol). F: 224—225° (ZEHENTER, *M.* **40**, 385).

Dibenzoat des Bis-[oxy-methyl-phenyl]-sulfons aus p-Kresol (Ergw. Bd. VI, S. 438) $C_{28}H_{22}O_6S = [C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)]_2SO_2$. Nadeln (aus Toluol). F: 231—232°; löslich in Benzol und Eisessig in der Wärme, ziemlich leicht in Aceton, fast unlöslich in Äther (ZEHENTER, *M.* **37**, 596).

2-Benzoyloxy-benzylalkohol, Monobenzoat des Saligenins $C_{14}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus 2-Benzoyloxy-benzaldehyd durch Reduktion mit Wasserstoff in Essigester bei Gegenwart von Platinschwarz (VAVON, *C. r.* **154**, 360; *A. ch.* [9] **1**, 155). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 66°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Äthylacetat.

Benzoesäure-[2-methoxy-benzylester], [2-Methoxy-benzyl]-benzoat $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Monokline (DUFFOUR, *C.* **1913** II, 1036) Krystalle (aus Ligroin). F: 59°; Kp_{12}: 206°; leicht löslich in Äther, Essigester und Benzol, löslich in Alkohol (VAVON, *A. ch.* [9] **1**, 154).

Benzoesäure-[4-methoxy-benzylester], [4-Methoxy-benzyl]-benzoat, Anisyl-benzoat $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Dimethyl-[4-methoxy-benzyl]-amin beim Erhitzen mit Benzoesäureanhydrid auf 180° (TIFFENEAU, FUHRER, *Bl.* [4] **15**, 170). — Monokline Prismen oder Nadeln (DUFFOUR, *C.* **1913** II, 1036). F: 38° (T., F.), 35—36° (VAVON, *A. ch.* [9] **1**, 158). Kp_{12}: 207—208° (V.).

1²-Nitro-1¹-oxy-4-benzoyloxy-1-äthyl-benzol, β-Nitro-α-[4-benzoyloxy-phenyl]-äthylalkohol $C_{15}H_{13}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Benzoyloxy-benzaldehyd bei der Einw. von Nitromethan und Natriummethylat in Methanol + Alkohol und Zersetzung des entstandenen Natriumsalzes mit Essigsäure (ROSENMUND, *B.* **46**, 1039). — Schuppen (aus Alkohol). F: 127—130°. Zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunktes.

Tyrosol-dibenzoat $C_{23}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 111°; sehr leicht löslich in Chloroform, Äther, Benzol und CS_2, sehr wenig in Petroläther (EHRLICH, *B.* **44**, 143).

3-Methoxy-4-benzoyloxy-1-propyl-benzol, Cörulignol-benzoat $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 134)*. Krystalle (aus Alkohol). F: 73° (FOURNIER, *Bl.* [4] **7**, 27).

4.1³-Dibenzoyloxy-1-propyl-benzol $C_{23}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Blättchen (aus Alkohol). F: 72° (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* **45**, 2514).

Dibenzoat des hochschmelzenden α-Methyl-α'-phenyl-äthylenglykols $C_{22}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht neben dem Stereoisomeren (s. u.): beim Erhitzen des hochschmelzenden α-Methyl-α'-phenyl-äthylenglykols mit Benzoesäureanhydrid auf 150—160°, in geringer Menge analog aus dem niedrigschmelzenden α-Methyl-α'-phenyl-äthylenglykol (ZINCKE, ZAHN, *B.* **43**, 852). Aus [α.β-Dibrom-propyl]-benzol beim Kochen mit Silberbenzoat in Toluol (Z., Z.). — Nadeln (aus Methanol). F: 101°. Löslich in Methanol, Alkohol, Eisessig und Aceton.

Dibenzoat des niedrigschmelzenden α-Methyl-α'-phenyl-äthylenglykols $C_{22}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* s. den vorangehenden Artikel. Krystalle (aus Methanol). F: 76—77°; leicht löslich in Methanol, Alkohol, Eisessig und Aceton (ZINCKE, ZAHN, *B.* **43**, 852).

2.3-Dibenzoyloxy-1-pentadecyl-benzol, Hydrourushiol-dibenzoat $C_{35}H_{44}O_4 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 59—60,5° (MAJIMA, NAKAMURA, *B.* **46**, 4083).

ω-Nitro-3-methoxy-4-benzoyloxy-styrol $C_{16}H_{13}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH:CH \cdot NO_2$. *B.* Aus dem Benzoat des Vanillins durch Behandeln mit Nitromethan und Kalilauge in Alkohol-Äther unter Kühlung und Ansäuern des Reaktionsproduktes mit verd. Salzsäure (ROSENMUND, *B.* **46**, 1041). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 152—155°. — Gibt beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge ω-Nitro-4-oxy-3-methoxy-styrol.

ω-Nitro-3.4-dibenzoyloxy-styrol $C_{22}H_{15}O_6N = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot NO_2$. *B.* Aus dem Protocatechualdehyd-dibenzoat durch Behandeln mit Nitromethan und Natriummethylat-Lösung in Alkohol und Ansäuern des Reaktionsproduktes mit verd. Salzsäure (ROSENMUND, *B.* **46**, 1043; D. R. P. 247817; *C.* **1912** II, 209; *Frdl.* **11**, 1016). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 143—144°. — Gibt bei vorsichtigem Verseifen mit alkoh. Kalilauge ω-Nitro-3.4-dioxy-styrol.

3-Methoxy-4-benzoyloxy-1-allyl-benzol, Eugenol-benzoat $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$ *(S. 135)*. Monoklin-prismatisch (BLASS, *Z. Kr.* **48**, 39; *Groth, Ch. Kr.* **5**, 139).

Dibenzoat des bei 160° schmelzenden 1-Phenyl-cyclohexandiols-(3.5) $C_{26}H_{24}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot HC<\begin{matrix}CH_2 \text{———} CH(C_6H_5)\\ CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5)\end{matrix}>CH_2$. Nadeln (aus Alkohol) mit 0,5 $C_6H_5 \cdot OH$. F: ca. 114—115°; ist erst bei 127° klar geschmolzen (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* **107**, 609).

Dibenzoat des bei 134° schmelzenden 1-Phenyl-cyclohexandiols-(3.5) $C_{26}H_{24}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot HC<\begin{matrix}CH_2 \text{———} CH(C_6H_5)\\ CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5)\end{matrix}>CH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 117° (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* **107**, 610).

Dibenzoat des Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-sulfoxyds, Bis-[2-benzoyloxy-naphthyl-(1)]-sulfoxyd $C_{34}H_{22}O_5S = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot SO \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* In geringer Menge aus Bis-[2-benzoyloxy-naphthyl-(1)]-sulfid und Wasserstoffperoxyd in heißem Essigsäureanhydrid (HILDITCH, SMILES, *Soc.* **99**, 983). — Hellgelbe Krystalle. F: 160°. Löslich in Essigsäure. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe.

2.4.x-Tribrom-1.3-dibenzoyloxy-naphthalin, Dibenzoat des 2.4.x-Tribrom-1.3-dioxy-naphthalins $C_{34}H_{19}O_4Br_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_3Br_3 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2.4.x-Tribrom-1.3-dioxy-naphthalin beim Erhitzen mit überschüssigem Benzoylchlorid auf 150° (R. MEYER, WOLFSLEBEN, *B.* **44**, 1960). — Nadeln (aus Aceton). F: ca. 129°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

Benzoat des 1-Oxy-5-methoxy-naphthalins, 1-Methoxy-5-benzoyloxy-naphthalin $C_{18}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3$. Silberglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol oder verd. Pyridin). F: 102°; leicht löslich in Alkohol und Benzol, sehr wenig in Wasser (O. FISCHER, BAUER, *J. pr.* [2] **94**, 17).

Dibenzoat des 1.5-Dioxy-naphthalins, 1.5-Dibenzoyloxy-naphthalin $C_{24}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Pyridin). F: 235°; wenig löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, leichter löslich in Eisessig (O. FISCHER, BAUER, *J. pr.* [2] **94**, 14).

Dibenzoat des 1.6-Dioxy-naphthalins, 1.6-Dibenzoyloxy-naphthalin $C_{24}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Säulen (aus Benzol + Petroläther). F: 103—104° (O. FISCHER, BAUER, *J. pr.* [2] **94**, 2).

Benzoat des 2-Oxy-7-methoxy-naphthalins, 2-Methoxy-7-benzoyloxy-naphthalin $C_{18}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3$. Blättchen. F: 140° (O. FISCHER, HAMMERSCHMIDT, *J. pr.* [2] **94**, 25).

6-Methoxy-7-benzoyloxy-2.3-dimethyl-naphthalin, Benzoat des Pyroguajacins $C_{20}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_4(CH_3)_2 \cdot O \cdot CH_3$. Zur Zusammensetzung und Konstitution des Pyroguajacins vgl. dieses (Ergw. Bd. VI, S. 483). — Krystalle (aus Eisessig). F: 179° (WIESER, *M.* **1**, 600).

Dibenzoat des 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-diphenyls, 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dibenzoyloxy-diphenyl $C_{26}H_{14}O_4Br_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2Br_2 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Körner. F: 245°; löslich in Essigester und Aceton (MOIR, *C.* **1913** II, 1666).

Benzoat des 4'-Oxy-2-methoxy-dibenzyls, 2-Methoxy-4'-benzoyloxy-dibenzyl $C_{22}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 69° (STOERMER, FRIEMEL, *B.* **44**, 1848).

Monobenzoat des inaktiven $\alpha.\beta$-Diphenyl-propylenglykols $C_{22}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5)(CH_3) \cdot OH$. F: 147—148° (Ausgangsmaterial Acetophenon), 139—140° (Ausgangsmaterial Benzoin) (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **47**, 1811; *R. A. L.* [5] **23** I, 864).

Dibenzoat des β-Methyl-$\delta.\delta$-bis-[4-oxy-phenyl]-butans, β-Methyl-$\delta.\delta$-bis-[4-benzoyloxy-phenyl]-butan $C_{31}H_{28}O_4 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 146° (IWANOW, *Ж.* **44**, 908; *C.* **1913** I, 705).

Dibenzoat des Dioxy-dimethyl-diisopropyl-diphenyls aus 4-Methyl-2-isopropyl-phenol $C_{34}H_{34}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2] \cdot C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2] \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Prismen (aus Petroläther). F: 184—185° (korr.); löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (COUSIN, HÉRISSEY, *C. r.* **155**, 217; *Bl.* [4] **11**, 856).

Dibenzoat des Dioxy-dimethyl-diisopropyl-diphenyls aus Carvacrol, Dibenzoat des Dehydrodicarvacrols $C_{34}H_{34}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2] \cdot C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2] \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Prismatische Nadeln (aus Alkohol). Erweicht bei 182—183°. F: 185°; schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Äther (COUSIN, HÉRISSEY, *C. r.* **150**, 1335; *Bl.* [4] **7**, 666).

Benzoat des 4'-Oxy-2-methoxy-stilbens, 2-Methoxy-4'-benzoyloxy-stilben $C_{22}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 123° (STOERMER, FRIEMEL, *B.* **44**, 1846).

$\alpha.\alpha'$-Dibenzoyloxy-stilben, „Isobenzil" $C_{28}H_{20}O_6 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C(C_6H_5){=}]_2$ *(S. 138)*. *B.* In geringer Menge bei der Belichtung von Benzaldehyd in Gegenwart von Jod (MASCARELLI, *R. A. L.* [5] **19** II, 300).

Benzoat des Anthrahydrochinonmonomethyläthers, 9-Methoxy-10-benzoyloxy-anthracen $C_{22}H_{16}O_3 = C_{14}H_8(O \cdot CH_3)(O \cdot CO \cdot C_6H_5)$. Hellgelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 224°; leicht löslich in Chloroform, schwer in Eisessig, Benzol und Alkohol (K. H. MEYER, *A.* **379**, 70).

Anthrahydrochinon-dibenzoat, 9.10-Dibenzoyloxy-anthracen $C_{28}H_{18}O_4 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_{14}H_8$. *B.* Durch Einw. von Aluminium-Pulver auf Anthrachinon in einem

Gemisch von konz. Schwefelsäure und Benzoesäure (ECKERT, POLLAK, *M.* **38**, 13). Aus Anthrahydrochinon und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (K. H. MEYER, *A.* **379**, 62). — Hellgelbe Nadeln (aus Xylol + Chloroform). F: 292° (E., P.; M.). Löslich in Chloroform, schwer löslich in Xylol, sonst fast unlöslich (M.).

Phenanthrenhydrochinon - dibenzoat, 9.10 - Dibenzoyloxy - phenanthren $C_{28}H_{18}O_4 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_{14}H_8$ *(S. 138)*. *B.* Aus dem Salicylsäureester des Phenanthrenhydrochinons beim Erhitzen mit überschüssigem Benzoesäureanhydrid auf 150—160° (KLINGER, *A.* **382**, 215; BENRATH, v. MEYER, *J. pr.* [2] **89**, 261). Aus Phenanthrenhydrochinon-mono-o-xyloläther beim Schmelzen mit Benzoesäureanhydrid (B., v. M.). — Nadeln (aus Benzol). F: 216—217° (K.; B., v. M.). Leicht löslich in Benzol und heißem Eisessig, schwer in Alkohol und Petroläther (K.).

Dibenzoat des Bis-[10-oxy-phenanthryl-(9)]-sulfids, Bis-[10-benzoyloxy-phenanthryl-(9)]-sulfid $C_{42}H_{26}O_4S = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_{14}H_8\cdot S\cdot C_{14}H_8\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. F: 262—263°; sehr wenig löslich in Alkohol, Eisessig und Ligroin, leicht in Benzol (J. SCHMIDT, SAUER, *B.* **44**, 3255).

Dibenzoat des höherschmelzenden α.δ-Dioxy-α.δ-di-p-tolyl-β-butins, α.δ-Dibenzoyloxy-α.δ-di-p-tolyl-β-butin $C_{32}H_{26}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C{:}C\cdot CH(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. Blättchen (aus Alkohol). F: 125°; sehr wenig löslich in Alkohol (DUPONT, *C. r.* **158**, 715). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rote Färbung.

Monobenzoat des 1.2 - Dioxy - 2.4 - diphenyl - bicyclo - [0.3.3] - octans $C_{27}H_{26}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_8H_{10}(C_6H_5)_2\cdot OH$. Prismen (aus Alkohol). F: 91—92° (GEORGI, *J. pr.* [2] **86**, 234).

Bis - [4 - benzoyloxy - triphenylmethyl] - peroxyd $C_{52}H_{38}O_6 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)_2\cdot O\cdot O\cdot C(C_6H_5)_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Benzoyloxy-triphenylchlormethan beim Behandeln mit Silber und Sauerstoff in Benzol (GOMBERG, JICKLING, *Am. Soc.* **37**, 2589). — F: 167° (Zers.). Schwer löslich in Benzol, fast unlöslich in Äther. — Gibt beim Erwärmen mit Eisessig-Schwefelsäure das freie Carbinol.

α - Oxy - 4 - benzoyloxy - 2 - methyl - triphenylmethan, 4-Benzoyloxy-2-methyl-triphenylcarbinol $C_{27}H_{22}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$. Krystalle (aus Eisessig). F: 103° (GOMBERG, JOHNSON, *Am. Soc.* **39**, 1680).

α - Acetoxy - 4 - benzoyloxy - 2 - methyl - triphenylmethan $C_{29}H_{24}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C(C_6H_5)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Krystalle (aus Essigsäure). F: 136° (GOMBERG, JOHNSON. *Am. Soc.* **39**, 1681).

Dibenzoat des 2.8 - Dioxy - chrysens, 2.8 - Dibenzoyloxy - chrysen $C_{32}H_{20}O_4 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_{18}H_{10}$. Krystalle (aus Eisessig). F: 280°; sehr wenig löslich in Eisessig (BESCHKE, *A.* **384**, 171).

Dibenzoat des 3.10 - Dioxy - perylens, 3.10 - Dibenzoyloxy - perylen $C_{34}H_{20}O_4 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_{20}H_{10}$. *B.* Durch Reduktion von Perylenchinon mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung und Behandeln der erhaltenen Lösung mit Benzoylchlorid (ZINKE, UNTERKREUTER, *M.* **40**, 408; Z., SCHÖPFER, *M.* **44**, 366). — Gelbe Nadeln (aus Benzol oder Toluol). F: 295—296° (unkorr.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit rötlichgelber Farbe.

αα.ββ-Tetraphenyl-α.β-bis-[4-benzoyloxy-phenyl]-äthan $C_{52}H_{38}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)_2\cdot C(C_6H_5)_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von 4-Benzoyloxy-triphenylchlormethan mit Silber in Benzol (GOMBERG, JICKLING, *Am. Soc.* **37**, 2589). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 266—269°.

Dibenzoat des Glycerins, Dibenzoin[1] $C_{17}H_{16}O_5 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_3H_5\cdot OH$. Über Präparate, deren Konstitution und Einheitlichkeit ungewiß ist, vgl. GRÜN, *B.* **45**, 3699; LIPP, MILLER, *J. pr.* [2] **88**, 371.

Tribenzoat des Glycerins, Tribenzoin $C_{24}H_{20}O_6 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH(CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$ *(S. 140)*. Zur Bildung aus Glycerin und Benzoylchlorid in Natronlauge vgl. LIPP, MILLER, *J. pr.* [2] **88**, 373; BALBIANO, *R. A. L.* [5] **23** I, 655. — F: 76° (LI., MI.), 75,5—76,5° (B.), 75° (LABROUSTE, *C. r.* **159**, 306 Anm. 1). Unterkühlung auf Wasser ausgebreiteter dünner Schichten: LA. Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, *Soc.* **105**, 1376. — Tribenzoin wird durch geringe Mengen Alkali in Alkohol bei längerer Einw. vollständig zu Glycerin, Benzoesäureäthylester und Natriumbenzoat umgesetzt (LI., MI.; vgl. BALBIANO, *G.* **32** I, 274); bei sehr kurzer Einw. lassen sich neben unverändertem Tribenzoin Dibenzoin und Monobenzoin nachweisen (LI., MI.). Auch unter anderen Verseifungsbedingungen entstehen

[1] Reines α β-Dibenzoin ist nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] von BERGMANN (*H.* **137**, 40) beschrieben worden.

intermediär Dibenzoin und Monobenzoin (Li., Mi.; Marcousson, *Z. ang. Ch.* **26**, 175; vgl. B., *R. A. L.* [5] **23** I, 654).

Tribenzoat des „Nitroisobutylglycerins" $C_{25}H_{21}O_8N = (C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2)_3C\cdot NO_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 111° (E. Schmidt, Wilkendorf, *B.* **52**, 393).

Tribenzoat des Cyclohexantriols-(1.2.3) vom Schmelzpunkt 124° $C_{27}H_{24}O_6 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_3C_6H_9$. Krystalle. F: 181°; fast unlöslich in kaltem Benzol und Alkohol, leichter löslich in Aceton (Brunel, *C. r.* **150**, 988).

Tribenzoat des Cyclohexantriols-(1.2.3) vom Schmelzpunkt 108° $C_{27}H_{24}O_6 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_3C_6H_9$. Nadeln. F: 141—142°; leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aceton in der Wärme (Brunel, *C. r.* **150**, 988).

Phloroglucin-monobenzoat $C_{13}H_{10}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2.6-Dioxy-4-benzoyloxy-benzoesäure auf 200° (E. Fischer, *A.* **371**, 308). — Bitter schmeckende Blätter oder Nadeln (aus Wasser). F: 198—199° (korr.). Leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton und Essigester, schwer in heißem Benzol und heißem Chloroform, fast unlöslich in Petroläther. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung.

Phloroglucin-dimethyläther-benzoat $C_{15}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$ *(S. 142)*. Liefert beim Kochen mit Benzoylchlorid und Zinkchlorid in Benzol 2.4-Dimethoxy-6-benzoyloxy-benzophenon und 2.4 (oder 4.6)-Dimethoxy-6 (oder 2)-benzoyloxy-1.3-dibenzoyl-benzol (E. Fischer, *A.* **371**, 314; vgl. Pollak, *M.* **18**, 739).

Phloroglucin-diäthyläther-benzoat $C_{17}H_{18}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)_2$. Prismen oder Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 84° (korr.) (E. Fischer, *A.* **371**, 311). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester, heißem Benzol und heißem Chloroform, schwer löslich in Petroläther. — Liefert beim Kochen mit Benzoylchlorid und Zinkchlorid in Benzol 2.4 (oder 4.6)-Diäthoxy-6 (oder 2)-benzoyloxy-1.3-dibenzoyl-benzol.

Phloroglucin-tribenzoat $C_{27}H_{18}O_6 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_3C_6H_3$ *(S. 142)*. *B.* Aus Phloroglucin und Benzoylchlorid in Pyridin (Heller, *B.* **45**, 426).

Monobenzoat des Vanillylalkohols, 3-Methoxy-4-benzoyloxy-benzylalkohol $C_{15}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Vanillylalkohol, Benzoylchlorid und Natronlauge (Vavon, *A. ch.* [9] **1**, 160). Durch Reduktion von Vanillin-benzoat mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz in Alkohol oder Äther (V., *C. r.* **154**, 360; *A. ch.* [9] **1**, 165). — Existiert in 2 Modifikationen: a) Monokline Krystalle (aus Essigester + Alkohol). F: 90° (bei schnellem Erhitzen). Geht oberhalb 30° langsam in die trikline Modifikation über. b) Trikline Krystalle (aus Essigester + Alkohol); F: 99° (V.; Duffour, *C. r.* **156**, 473).

Benzoesäure-[3.4-dimethoxy-benzylester], [3.4-Dimethoxy-benzyl]-benzoat, Benzoat des Veratrylalkohols $C_{16}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von Dimethyl-[3.4-dimethoxy-benzyl]-amin mit Benzoesäureanhydrid (Tiffeneau, Fuhrer, *Bl.* [4] **15**, 171). — F: 36—37° (Tiffeneau, *Bl.* [4] **9**, 930). Kp_{12}: 233—236° (T.), 232—234° (Vavon, *C. r.* **154**, 360; *A. ch.* [9] **1**, 163). D^0: 1,203 (T.); D^{13}: 1,193 (V.). n_D^{13}: 1,575 (V.).

Benzoesäure-[3-methoxy-4-äthoxy-benzylester], [3-Methoxy-4-äthoxy-benzyl]-benzoat $C_{17}H_{18}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. F: 49° (Vavon, *C. r.* **154**, 360).

Benzoesäure-[3-methoxy-4-benzoyloxy-benzylester], Dibenzoat des Vanillylalkohols $C_{22}H_{18}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Vanillylalkohol und überschüssigem Benzoylchlorid in Natronlauge (Vavon, *A. ch.* [9] **1**, 161). — F: 121°. Löslich in Essigester, weniger löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Phenyl-[2.4-dibenzoyloxy-phenyl]-carbinol, 2.4-Dibenzoyloxy-benzhydrol $C_{27}H_{20}O_5 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH(C_6H_5)\cdot OH$. Fast farblose Krystalle (aus verd. Essigsäure). Wird bei ca. 170° dunkel, F: ca. 195° (Zers.); löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Petroläther (Pope, Howard, *Soc.* **97**, 80).

α-Oxy-β.γ-dibenzoyloxy-α.α-diphenyl-propan $C_{29}H_{24}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$. Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 180°; leicht löslich in Eisessig, Benzol und siedendem Alkohol, sehr wenig in Äther, fast unlöslich in Petroläther und Wasser (Paal, *B.* **49**, 1571).

4.5.9 (oder 4.5.10)-Tribenzoyloxy-2-methyl-anthracen, Tribenzoat des Chrysophansäureanthranols $C_{35}H_{24}O_6 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)_3C_{14}H_6\cdot CH_3$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 260° (Eder, *Ar.* **254**, 28). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich beim Erwärmen braun.

Tetrabenzoat des Methyltetrits, α.β.γ.δ-Tetrabenzoyloxy-pentan $C_{33}H_{28}O_8$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 136—137°; leicht löslich in Äther, ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Wasser (GILMOUR, *Soc.* 105, 79).

4'-Methoxy-2.4-dibenzoyloxy-benzhydrol $C_{28}H_{22}O_6 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Gelbliche Krystalle (aus verd. Essigsäure). Beginnt sich bei ca. 90° zu zersetzen (POPE, HOWARD, *Soc.* 97, 973).

Dibenzoylguajacharzsäure $C_{24}H_{22}O_6 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 132—135° (HERZIG, SCHIFF, *M.* 18, 718).

4.5.9 (oder 4.5.10)-Tribenzoyloxy-7-methoxy-2-methyl-anthracen, Tribenzoat des Emodinanthranolmonomethyläthers (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 709) $C_{37}H_{26}O_7 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_3C_{14}H_5(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 265—266°; sehr leicht löslich in Eisessig und Aceton, schwer in Alkohol (EDER, *Ar.* 254, 27).

α-Oxy-β.γ.δ.ε-tetrabenzoyloxy-α.α-diphenyl-pentan, Tetrabenzoat des ω.ω-Diphenyl-l-arabits $C_{45}H_{36}O_9 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5)]_3 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$. *B.* Aus ω.ω-Diphenyl-l-arabit beim Erhitzen mit überschüssigem Benzoesäureanhydrid auf 120° bis 130° oder besser beim Behandeln mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung (PAAL, KINSCHER, *B.* 44, 3549). — Nadeln (aus Alkohol). F: 181—182°. Sehr leicht löslich in Aceton, löslich in Eisessig, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Äther und Alkohol, unlöslich in Petroläther und Wasser. Optisch inaktiv. — Wird durch verd. Salpetersäure im Rohr bei 140° teilweise zu Benzophenon, Benzoesäure und anderen Produkten oxydiert.

[d-Mannit]-dibenzoat $C_{20}H_{22}O_8 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_8(OH)_4$ *(S. 145)*. F: 178—180°; $[\alpha]_D$: +10,7° (in Pyridin; c = 1,7) (POWER, ROGERSON, *Soc.* 97, 1950).

[d-Mannit]-tetrabenzoat $C_{34}H_{30}O_{10} = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_4C_6H_8(OH)_2$. *B.* Aus dem Tetrabenzoat des Monoacetonmannits beim Schütteln mit Eisessig und Salzsäure (D: 1,19) (E. FISCHER, *B.* 48, 274). — Nadeln (aus Benzol) mit Krystallbenzol, das beim Aufbewahren an der Luft, schneller im Vakuum abgegeben wird. F: 122—123° (korr.) (benzolfrei). Leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig, Aceton und Essigester, schwer in Äther, fast unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D^{18}$: +7,8° (in Acetylentetrachlorid; p = 7,5).

[d-Mannit]-hexabenzoat $C_{48}H_{38}O_{12} = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_6C_6H_8$ *(S. 145)*. F: 149°; $[\alpha]_D$: +50,7° (in Chloroform; c = 2,1) (POWER, ROGERSON, *Soc.* 97, 1949).

Dulcit-monobenzoat $C_{13}H_{18}O_7 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_8(OH)_5$. *B.* Man schüttelt Diacetondulcit vom Schmelzpunkt 145—146° mit Benzoylchlorid und Chinolin in Chloroform und behandelt das Reaktionsprodukt mit 5 n-Salzsäure (E. FISCHER, *B.* 48, 272). — Nadeln (aus Amylalkohol). Sintert von 148° an; F: 155—156° (korr.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und Eisessig, schwer in heißem Alkohol, sehr wenig in Aceton und Xylol.

Dulcit-dibenzoat $C_{20}H_{22}O_8 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_6(OH)_4$. *B.* Aus dem bei 185—186° schmelzenden Dibenzoat des Diacetondulcits beim Schütteln mit Eisessig-Chlorwasserstoff (E. FISCHER, *B.* 48, 271). Aus dem bei 82—83° bezw. 65—70° schmelzenden Dibenzoat des Diacetondulcits beim Erhitzen mit Essigester und Salzsäure (F., BERGMANN, *B.* 49, 293). — Plättchen (aus Eisessig). Sintert von ca. 203° an; F: ca. 210° (korr.). Destilliert zum Teil unzersetzt. Löslich in heißem Amylalkohol, schwer löslich in heißem Alkohol, sehr wenig in heißem Wasser.

Behandelt man das bei 82—83° bezw. 65—70° schmelzende Dibenzoat des Diacetondulcits mit Essigsäure und Salzsäure in der Kälte, so erhält man ein niedrigerschmelzendes Gemisch von Dibenzoaten des Dulcits, das bei kurzem Erwärmen mit Eisessig und rauchender Salzsäure auf 50° oder beim Kochen mit Wasser zum Teil das bei 210° schmelzende Dibenzoat des Dulcits liefert (F., B., *B.* 49, 294).

Dulcit-hexabenzoat $C_{48}H_{38}O_{12} = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_6C_6H_8$ *(vgl. S. 146)*. *B.* Aus Dulcit und Benzoylchlorid in siedendem Pyridin (ROGERSON, *Soc.* 101, 1044). — Prismen (aus Äther und Chloroform). F: 189—191°. Sehr leicht löslich in Pyridin und Chloroform, schwer in Äther und siedendem Alkohol. Sublimiert nicht bei 280°.

Pentabenzoat des d-Inositmonomethyläthers, Pinit-pentabenzoat $C_{42}H_{32}O_{11} = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_5C_6H_6 \cdot O \cdot CH_3$. Amorph. F: 97° (GRIFFIN, NELSON, *Am. Soc.* 37, 1570). Löslich in Alkohol, Methanol, Benzol, Äther, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Wasser und Ligroin. $[\alpha]_D^{20}$: +32,3°.

Tetrabenzoat des inaktiven nicht spaltbaren Inosits $C_{34}H_{28}O_{10} = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_4C_6H_6(OH)_2$. *B.* Aus inaktivem nicht spaltbarem Inosit beim Erhitzen mit Benzoylchlorid

und Chinolin auf 120°, neben dem Pentabenzoat und Hexabenzoat (GRIFFIN, NELSON, *Am. Soc.* **37**, 1562). — Amorphes Pulver (aus Chloroform + Alkohol). F: 231°.

Pentabenzoat des inaktiven nicht spaltbaren Inosits $C_{41}H_{32}O_{11} = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_5C_6H_6 \cdot OH$. *B.* s. o. beim Tetrabenzoat. — Prismen (aus Benzol). F: 269°; löslich in Chloroform, Aceton, Eisessig und Benzol, unlöslich in Ligroin, Äther und Wasser (GRIFFIN, NELSON, *Am. Soc.* **37**, 1562).

Hexabenzoat des inaktiven nicht spaltbaren Inosits $C_{48}H_{36}O_{12} = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_6C_6H_6$ *(S. 146)*. *B.* s. o. beim Tetrabenzoat. — Löslich in Benzol, Eisessig und Chloroform schwer löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (GRIFFIN, NELSON, *Am. Soc.* **37**, 1562).

Tetrabenzoat des Isoinosits $C_{34}H_{28}O_{10} = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_4C_6H_6(OH)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Isoinosit mit Benzoylchlorid, neben geringen Mengen einer bei 208—211° schmelzenden isomeren Verbindung (MÜLLER, *Soc.* **101**, 2403). — Krystalle (aus Alkohol). F: 213°. Leicht löslich in Aceton, weniger löslich in Benzol und Äther, schwer in Alkohol.

Dibenzoat des ω.ω-Diphenyl-dulcits $C_{32}H_{30}O_8 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_6(C_6H_5)_2(OH)_4$. Nadeln (aus Alkohol). F: 172—173°; fast unlöslich in Wasser und Petroläther, leicht löslich in Alkohol und Benzol; $[\alpha]_D^{18}$: +64,7° (in Alkohol; p = 0,5) (PAAL, *B.* **49**, 1590).

Kupplungsprodukte aus Benzoesäure und acyclischen sowie isocyclischen Oxo-Verbindungen bezw. Oxy-oxo-Verbindungen.

Dibenzoat des Formaldehydhydrats, Methylenglykol-dibenzoat, Methylendibenzoat, Dibenzoyloxy-methan $C_{15}H_{12}O_4 = (C_6H_5 \cdot CO_2)_2CH_2$ *(S. 147)*. *B.* Man erwärmt Polyoxymethylen mit Benzoesäureanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure auf 100° (WEGSCHEIDER, SPÄTH, *M.* **30**, 859). — Leicht löslich in Tetrachlorkohlenstoff und heißem Methanol, sehr wenig in kaltem Petroläther (W., SP.). — Beim Einleiten von Chlor in die Lösung in Benzol entsteht Chlormethylendibenzoat (S. 88) (WENZEL, *M.* **35**, 966).

Eine von KNUDSEN (*B.* **47**, 2699) ursprünglich als Methylendibenzoat aufgefaßte Verbindung vom Schmelzpunkt 42—43° hat sich später (KN., *B.* **59**, 367) als Benzoesäureanhydrid erwiesen.

Benzoesäure-chloracetaminomethylester, Chloracetaminomethyl-benzoat $C_{10}H_{10}O_3NCl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus N-Oxymethyl-chloracetamid in Pyridin und Benzoylchlorid in Äther oder Chloroform bei Zimmertemperatur (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 406). — Prismen (aus Toluol). F: 73—73,5° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, löslich in Äther und Benzol.

Dibenzoat des Acetaldehydhydrats, Äthylidenglykol-dibenzoat, Äthylidendibenzoat, α.α-Dibenzoyloxy-äthan $C_{16}H_{14}O_4 = (C_6H_5 \cdot CO_2)_2CH \cdot CH_3$ *(S. 147)*. *B.* Man erwärmt Äthylidendiacetat mit Benzoesäureanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure auf 100° (WEGSCHEIDER, SPÄTH, *M.* **30**, 860). Entsteht neben anderen Produkten beim Einleiten von Acetylen in eine warme Lösung von Benzoesäure in Essigsäure bei Gegenwart von Quecksilbersulfat (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 271381; *C.* **1914** I, 1316; *Frdl.* **11**, 54). — F: 73° (Ch. F. Gr.-E.).

Benzoesäure-[α-chlor-äthylester], [α-Chlor-äthyl]-benzoat $C_9H_9O_2Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CHCl \cdot CH_3$. *B.* Man leitet Chlorwasserstoff in Vinylbenzoat bei Zimmertemperatur ein (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 313696; *C.* **1919** IV, 664; *Frdl.* **13**, 104). — Kp_{30}: ca. 134°; bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillierbar. D^{20}: 1,172.

Chloralhydrat-dibenzoat, Trichloräthyliden-dibenzoat $C_{16}H_{11}O_4Cl_3 = (C_6H_5 \cdot CO_2)_2CH \cdot CCl_3$. *B.* Aus Chloral beim Erwärmen mit überschüssigem Benzoesäureanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure auf 100° (WEGSCHEIDER, SPÄTH, *M.* **30**, 861). — Krystalle (aus Petroläther). F: 63—65°. Unlöslich in Wasser.

„Monobenzoylanhydrodichloralharnstoff" $C_{17}H_{14}O_6N_4Cl_{12} = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CCl_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CCl_3) \cdot O \cdot CH(CCl_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf Dichloralharnstoff in 1n-Natronlauge (FEIST, *B.* **47**, 1189). — Aus Toluol-Lösung mit Petroläther gefällt. F: 146—147° (Zers.). — Zersetzt sich in alkal. Lösung.

Acetat-benzoat des Benzaldehydhydrats, Benzal-acetat-benzoat $C_{16}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH(C_6H_5) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei Einw. von Silberacetat auf Benzoesäure-[α-brom-benzylester] in Äther (ADAMS, VOLLWEILER, *Am. Soc.* **40**, 1744). — Krystalle (aus Ligroin). F: 71—72°.

Dibenzoat des Benzaldehydhydrats, Benzaldibenzoat $C_{21}H_{16}O_4 = (C_6H_5 \cdot CO_2)_2CH \cdot C_6H_5$ *(S. 148)*. *B.* Man erwärmt Benzaldehyd mit überschüssigem Benzoesäureanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure auf 100° (WEGSCHEIDER, SPÄTH, *M.* **30**, 862). Bei Einw. von Silberbenzoat auf Benzoesäure-[α-brom-benzylester] in Äther (ADAMS, VOLLWEILER, *Am. Soc.*

40, 1743). — Nadeln (aus Petroläther). F: 62—63° (A., V.), 61—62° (W., Sp.). Leicht löslich in Äther, Benzol, CCl_4 und heißem Methanol (W., Sp.).

Benzoesäure-[α-brom-benzylester], Benzoat des Benzaldehydhydrobromids $C_{14}H_{11}O_2Br = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CHBr \cdot C_6H_5$ *(S. 148)*. F: 65° (Staudinger, Anthes, *B.* **46**, 1425). — Bei Einw. von Wasser erhält man Benzaldehyd, Benzoesäure und Bromwasserstoff; durch Umsetzung mit Alkohol bei Zimmertemperatur entstehen Benzaldehyd, Benzoesäureäthylester und andere Produkte (Adams, Vollweiler, *Am. Soc.* **40**, 1746). Beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von Benzoesäure-[α-brom-benzylester] in Äther entstehen Benzaldehyd, Benzamid und Ammoniumbromid (A., V., *Am. Soc.* **40**, 1745). Liefert mit überschüssigem Silberacetat in Äther Benzal-acetat-benzoat; analog erhält man mit Silberbenzoat Benzaldibenzoat (A., V.). Durch Umsetzung mit Anilin entstehen Benzoesäure und [α-Brom-benzyl]-anilin; mit o-Toluidin erhält man Benzal-o-toluidin (A., V.).

Benzoesäure-[α-jod-benzylester], Benzoat des Benzaldehydhydrojodids $C_{14}H_{11}O_2I = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CHI \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1 Mol Benzoyljodid und 1 Mol Benzaldehyd in Petroläther (Staudinger, Anthes, *B.* **46**, 1425). — Krystalle. Sehr unbeständig. F: ca. 60°.

Benzoesäure-[2.α-dibrom-benzylester], Benzoat des 2-Brom-benzaldehydhydrobromids $C_{14}H_{10}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CHBr \cdot C_6H_4Br$. *B.* Bei Einw. von 1 Mol Benzoylbromid auf 1 Mol o-Brom-benzaldehyd bei Zimmertemperatur (Adams, Vollweiler, *Am. Soc.* **40**, 1737). — Krystalle (aus Ligroin). F: 106—107°. — Zersetzt sich an feuchter Luft sehr langsam.

Benzoesäure-[4.α-dibrom-benzylester], Benzoat des 4-Brom-benzaldehydhydrobromids $C_{14}H_{10}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CHBr \cdot C_6H_4Br$. *B.* Bei Einw. von 1 Mol Benzoylbromid auf 1 Mol p-Brom-benzaldehyd bei Zimmertemperatur (Adams, Vollweiler, *Am. Soc.* **40**, 1738). — Krystalle (aus Ligroin). F: 110°. — Zersetzt sich an feuchter Luft.

Dibenzoat des 2-Nitro-benzaldehydhydrats, [2-Nitro-benzal]-dibenzoat $C_{21}H_{15}O_6N = (C_6H_5 \cdot CO_2)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Nitro-benzaldehyd mit überschüssigem Benzoesäureanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure auf 100° (Wegscheider, Späth, *M.* **30**, 863). — Ist dimorph. F: 147—148° bezw. 123—124° (vorgewärmtes Bad). Die niedrigerschmelzende Form geht beim Verreiben mit der höherschmelzenden in diese über. Das Gemisch der beiden Formen schmilzt bei 147—148°. Sehr leicht löslich in Chloroform, sehr wenig in Petroläther. — Zerfällt beim Erhitzen in 2-Nitro-benzaldehyd und Benzoesäure. Wird von verd. Kalilauge nicht angegriffen (W., Sp., *M.* **30**, 864, 838).

Dibenzoat des 3-Nitro-benzaldehydhydrats, [3-Nitro-benzal]-dibenzoat $C_{21}H_{15}O_6N = (C_6H_5 \cdot CO_2)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Man erwärmt 3-Nitro-benzaldehyd mit überschüssigem Benzoesäureanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure auf 100° (Wegscheider, Späth, *M.* **30**, 864). — Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). F: 97—99°. Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, leicht in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Petroläther.

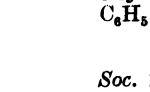
Dibenzoat des 4-Nitro-benzaldehydhydrats, [4-Nitro-benzal]-dibenzoat $C_{21}H_{15}O_6N = (C_6H_5 \cdot CO_2)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Man erwärmt 4-Nitro-benzaldehyd mit Benzoesäureanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure auf 100° (Wegscheider, Späth, *M.* **30**, 865). Entsteht auch beim Erwärmen von [4-Nitro-benzal]-diacetat mit Benzoesäureanhydrid auf 100° mit oder ohne Zusatz von Schwefelsäure (W., Sp.). — Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). F: 118—119°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, weniger löslich in Alkohol, fast unlöslich in Petroläther.

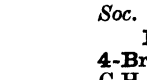
Dibenzoat des Zimtaldehydhydrats, Cinnamal-dibenzoat $C_{23}H_{18}O_4 = (C_6H_5 \cdot CO_2)_2CH \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht beim Zusammenschmelzen von Zimtaldehyd mit überschüssigem Benzoesäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure (Wegscheider, Späth, *M.* **30**, 867). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 133—135°.

Dibenzoat des Terephthalaldehyd-dihydrobromids, ω.ω'-Dibrom-ω.ω'-dibenzoyloxy-p-xylol $C_{22}H_{16}O_4Br_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CHBr \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1 Mol Terephthalaldehyd und 2 Mol Benzoylbromid (Adams, Vollweiler, *Am. Soc.* **40**, 1739), — Wurde nicht rein erhalten. Krystalle (aus Äthylenchlorid). F: 153—162°. Unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich langsam an der Luft.

Benzoat des Cyclohexanol-(2)-ons-(1), 2-Benzoyloxy-cyclohexanon-(1) $C_{13}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot HC{<}\begin{matrix}CO \cdot CH_2\\ CH_2 \cdot CH_2\end{matrix}{>}CH_2$. Krystalle (aus Ligroin). F: 122—123° (Kötz, Blendermann, Rosenbusch, Sirringhaus, *A.* **400**, 63). Schmilzt nach Bergmann, Gierth (*A.* **448**, 72) bei 87°.

Benzoat des 1.4-Dimethyl-cyclohexanol-(3)-ons-(2), 3-Benzoyloxy-1.4-dimethyl-cyclohexanon-(2) $C_{15}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot HC\langle \begin{matrix} CH(CH_3) \cdot CH_2 \\ CO \cdot CH(CH_3) \end{matrix} \rangle CH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 162° (KÖTZ, BLENDERMANN, ROSENBUSCH, SIRRINGHAUS, *A.* **400**, 71).

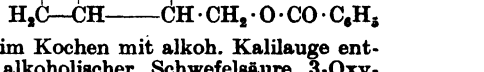
Benzoat des 2.2.3.3-Tetramethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanol-(1)-ons-(5), 1-Benzoyloxy-2.2.3.3-tetramethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(5) $C_{16}H_{18}O_3$ =  [1]). Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 69° (FRANCIS, WILLSON, *Soc.* **103**, 2244).

Benzoat des 4-Brom-2.2.3.3-tetramethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanol-(1)-ons-(5), 4-Brom-1-benzoyloxy-2.2.3.3-tetramethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(5) $C_{16}H_{17}O_3Br$ =  [1]). Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 92° (FRANCIS, WILLSON, *Soc.* **103**, 2242).

Benzoat des Oxims des dl-Carvonhydrats $C_{17}H_{21}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot N{:}C_6H_6(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ oder $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_6(:N \cdot OH) \cdot CH_3$ s. Syst. No. 929.

Benzoat des 5-Methyl-1-oxymethyl-2-isopropenyl-cyclohexanons-(6), [Benzoyloxymethyl]-dihydrocarvon $C_{18}H_{22}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_7O(CH_3) \cdot C(CH_3){:}CH_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 111° (KÖTZ, SCHAEFFER, *J. pr.* [2] **88**, 629).

Benzoat des [d-Campheryl-(3)]-carbinols, 3-Benzoyloxymethyl-d-campher $C_{18}H_{22}O_3$, s. nebenstehende Formel. Platten oder Prismen (aus verd. Alkohol). F: 95—97° (RUPE, AKERMANN, TAKAGI, *Helv.* **1**, 461). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzin, leicht in Benzol und Äther. — Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge entsteht 3-Methylen-d-campher. Liefert mit siedender alkoholischer Schwefelsäure 3-Oxymethyl-d-campher, 3-Methylen-d-campher und Benzoesäureäthylester.



2-Benzoyloxy-benzaldehyd, Benzoylsalicylaldehyd $C_{14}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ *(S. 151)*. Kp_{13}: 207—208° (VAVON, *A. ch.* [9] **1**, 155).

2-Benzoyloxy-benzaldehyd-semicarbazon $C_{15}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 195—196° (Zers.) (HENDERSON, HEILBRON, *Soc.* **107**, 1751). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: H., H., *Soc.* **107**, 1744. — $C_{15}H_{13}O_3N_3 + 2HCl$. Gelblich. An der Luft unbeständig.

6-Nitro-3-benzoyloxy-benzaldehyd $C_{14}H_9O_5N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CHO$. Gelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 103° (FRIEDLÄNDER, SCHENCK, *B.* **47**, 3044).

4-Benzoyloxy-benzaldehyd $C_{14}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ *(S. 151)*. Bei Umsetzung mit Nitromethan und Natriummethylat in Methanol + Alkohol entsteht ein Natriumsalz, das beim Ansäuern mit Salzsäure ω-Nitro-4-benzoyloxy-styrol, beim Ansäuern mit Essigsäure 1^2-Nitro-1^1-oxy-4-benzoyloxy-1-äthyl-benzol liefert (ROSENMUND, *B.* **46**, 1039).

Dibenzoat des Anisaldehydhydrats, Anisaldibenzoat $C_{22}H_{18}O_5 = (C_6H_5 \cdot CO_2)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Anisaldehyd mit Benzoesäureanhydrid (WENZEL, *M.* **35**, 970). — Krystalle (aus Methanol). F: 119°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, weniger löslich in Äther und Petroläther.

Benzoat des 3-Nitro-anisaldehyd-hydrobromids, Benzoesäure-[α-brom-3-nitro-4-methoxy-benzylester] $C_{15}H_{12}O_5NBr = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CHBr \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Bei Einw. von 1 Mol Benzoylbromid auf 1 Mol 3-Nitro-anisaldehyd (ADAMS, VOLLWEILER, *Am. Soc.* **40**, 1738). — Krystalle (aus Ligroin). F: 101—102°. — Zersetzt sich sehr langsam an feuchter Luft.

2-Benzoyloxy-acetophenon $C_{15}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 88° (ANSCHÜTZ, SCHOLL, *A.* **370**, 338). Löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser.

ω-Benzoyloxy-acetophenon, Phenacylbenzoat $C_{15}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 151)*. *B.* Man kocht Phenacylbromid mit Natriumbenzoat in verd. Alkohol (RATHER, REID, *Am. Soc.* **41**, 83). — Krystalle (aus Alkohol). F: 118,5°.

Oxim des Phenacylbenzoats $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Petroläther). F: 92° (RATHER, REID, *Am. Soc.* **41**, 82).

[1]) Zur Konstitution dieser Verbindung vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] veröffentlichte Arbeit von INGOLD, SHOPPEE, *Soc.* **1928**, 365.

Benzoat des Methyl-benzoyl-carbinols, α-Benzoyloxy-propiophenon $C_{16}H_{14}O_3$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, *B.* **50**, 1180. — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 109—110° (ZINCKE, ZAHN, *B.* **43**, 855). Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

6-Benzoyloxy-3-methyl-acetophenon $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 65° (ANSCHÜTZ, SCHOLL, *A.* **379**, 348).

Benzoesäure-[4-methyl-2-chloracetyl-phenylester], ω-Chlor-6-benzoyloxy-3-methyl-acetophenon $C_{16}H_{13}O_3Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2Cl$ *(S. 152)*. Beim Kochen mit Benzol und Kaliumcarbonat entsteht 3-Oxy-5-methyl-2-benzoyl-cumaron (AUWERS, *B.* **43**, 2197).

6-Benzoyloxy-3-methyl-propiophenon $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Prismen (aus Alkohol, Methanol oder Eisessig). F: 96—97° (v. AUWERS, *B.* **47**, 3323). Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

α-Brom-6-benzoyloxy-3-methyl-propiophenon $C_{17}H_{15}O_3Br = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$. Nadeln und Prismen (aus Methanol). F: 107—108° (v. AUWERS, *B.* **47**, 3326). — Reagiert nicht mit Semicarbazid.

7-Benzoyloxy-4-methyl-hydrindon-(1) $C_{17}H_{14}O_3 = (C_6H_5 \cdot CO_2)(CH_3)C_6H_2{<}\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}{>}CH_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 124—125° (AUWERS, *B.* **44**, 3696). Leicht löslich in heißem Eisessig und heißem Benzol, ziemlich schwer in Äther, sehr wenig in Ligroin und Petroläther; unlöslich in Alkalien.

7-Benzoyloxy-2.4-dimethyl-hydrindon-(1) $C_{18}H_{16}O_3$ = $(C_6H_5 \cdot CO_2)(CH_3)C_6H_2{<}\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}{>}CH \cdot CH_3$. Nadeln (aus Ligroin). F: 113—114° (AUWERS, *B.* **44**, 3698).

2-Benzoyloxymethylen-hydrindon-(1) $C_{17}H_{12}O_3 = C_6H_4{<}\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}{>}C{:}CH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Petroläther). F: 156—157° (RUHEMANN, LEVY, *Soc.* **101**, 2547). Schwer löslich in kaltem Alkohol; unlöslich in kalter, verdünnter Kalilauge.

2-Benzoyloxy-1-benzoyl-cyclohexen-(1) $C_{20}H_{18}O_3$ = $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C{<}\begin{matrix}C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2\\CH_2 \text{———} CH_2\end{matrix}{>}CH_2$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten, wenn man Cyclohexanon nacheinander mit Natriumamid und Benzoylchlorid in Äther umsetzt (BAUER, *A. ch.* [9] **1**, 408, 415). — Prismen (aus Petroläther). F: 46°. Kp_{16}: 240—242°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, außer in Petroläther. — Durch Einw. von alkoh. Kalilauge erhält man bei Zimmertemperatur 1-Benzoyl-cyclohexanon-(2), beim Kochen ε-Benzoyl-n-capronsäure und Benzoesäure. Bei Umsetzung mit wäßr.-alkoh. Natriumäthylat-Lösung entstehen Benzoesäure, Benzoesäureäthylester, ε-Benzoyl-n-capronsäure, ε-Benzoyl-n-capronsäureäthylester und 1-Benzoyl-cyclohexanon-(2). Gibt beim Kochen mit Alkohol, der eine Spur Chlorwasserstoff enthält, Benzoesäureäthylester und 1-Benzoyl-cyclohexanon-(2). Liefert mit Hydroxylamin-Zinkchlorid 3-Phenyl-4.5-tetramethylen-isoxazol (Syst. No. 4197).

4.4'-Dijod-benzoin-benzoat $C_{21}H_{14}O_3I_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_4I) \cdot CO \cdot C_6H_4I$. Nadeln (aus Alkohol). F: 152° (WILLGERODT, UCKE, *J. pr.* [2] **86**, 282). — Liefert in Chloroform-Lösung beim Einleiten von Chlor ein sehr unbeständiges Jodidchlorid.

4(oder 4')-Nitro-benzoin-benzoat $C_{21}H_{15}O_5N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ oder $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CO \cdot C_6H_5$. Diese Konstitution kommt dem im *Hptw., Bd. IX, S. 153*, von ZININ (*A.* **104**, 119) als Verbindung $C_{21}H_{15}O_5N = C_{21}H_{15}O_3(NO_2)$ beschriebenen Produkt zu (FRANCIS, *Soc.* **111**, 1043). — F: 137° (FR.). — Durch Hydrolyse und Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,4) entstehen Benzoesäure und p-Nitro-benzil. Bei Oxydation mit Chromschwefelsäure erhält man Benzoesäure und p-Nitro-benzoesäure. Ist gegen siedende alkoholische Salzsäure beständig. Beim Kochen mit Amylalkohol und Salzsäure entsteht 2.5-Diphenyl-3.4-bis-[4-nitro-phenyl]-furan(?).

Benzoat des [α-Chlor-3-nitro-benzyl]-benzoyl-carbinols, ω-Benzoyloxy-ω-[α-chlor-3-nitro-benzyl]-acetophenon $C_{28}H_{16}O_5NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CHCl \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 147° (BODFORSS, *B.* **49**, 2809).

β-Benzoyloxy-γ-oxo-αγ-diphenyl-α-propylen, ω-Benzoyloxy-ω-benzal-acetophenon $C_{22}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(O \cdot CO \cdot C_6H_5){:}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus der höherschmelzenden oder der niedrigerschmelzenden Form des ω-Oxy-ω-benzal-acetophenons (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 397) durch Einw. von Benzoylchlorid und Alkalilauge (JÖRLANDER, *B.* **50**, 416). — Blätter (aus Alkohol). F: 108—109°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, leicht in Benzol und Eisessig.

α-Benzoyloxy-γ-oxo-β.γ-diphenyl-α-propylen, ms-Benzoyloxymethylen-desoxybenzoin $C_{32}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH{:}C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Bei Einw. von Benzoylchlorid auf die α- oder β-Form des ms-Formyl-desoxybenzoins in alkal. Lösung oder auf das Natriumsalz dieser Verbindung in äther. Suspension (WISLICENUS, RUTHING, *A.* **379**, 259). — Prismen (aus Benzol). F: 105—106°.

1-Benzoyloxy-3-oxo-2-phenyl-inden, 1-Benzoyloxy-2-phenyl-inden-(1)-on-(3) $C_{22}H_{14}O_3 = C_6H_4 \langle \begin{matrix} C(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \\ CO \end{matrix} \rangle C \cdot C_6H_5$. Wurde von BRAUN (*B.* **28**, 1390) fälschlich als 2-Phenyl-2-benzoyl-indandion-(1.3) *(Hptw. Bd. VII, S. 879)* beschrieben (HANTZSCH, *A.* **392**, 300). — Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Lösung: H., *A.* **392**, 295.

1-Benzoyloxy-3-oxo-2-o-tolyl-inden, 1-Benzoyloxy-2-o-tolyl-inden-(1)-on-(3) $C_{23}H_{16}O_3 = C_6H_4 \langle \begin{matrix} C(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \\ CO \end{matrix} \rangle C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Wurde von GOLDBERG (*B.* **33**, 2821) fälschlich als 2-o-Tolyl-2-benzoyl-indandion-(1.3) *(Hptw. Bd. VII, S. 879)* beschrieben; vgl. hierüber HANTZSCH, *A.* **392**, 300.

1-Benzoyloxy-3-oxo-2-m-tolyl-inden, 1-Benzoyloxy-2-m-tolyl-inden-(1)-on-(3) $C_{23}H_{16}O_3 = C_6H_4 \langle \begin{matrix} C(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \\ CO \end{matrix} \rangle C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Wurde von BRAUN (*B.* **28**, 1390) fälschlich als 2-m-Tolyl-2-benzoyl-indandion-(1.3) *(Hptw. Bd. VII, S. 879)* beschrieben (HANTZSCH, *A.* **392**, 300).

3-Benzoyloxy-1.2-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(4) oder 4-Benzoyloxy-1.2-diphenyl-cyclopenten-(3)-on-(5) vom Schmelzpunkt 173° $C_{24}H_{18}O_3 =$

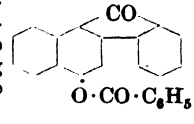
$C_6H_5 \cdot HC{-}CH_2$ / $C_6H_5 \cdot C{=}C \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ (CO) oder $C_6H_5 \cdot HC{-}CH$ / $C_6H_5 \cdot HC{-}CO$ ($C \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$).

B. Man erwärmt 1.2-Diphenyl-cyclopentandion-(3.4) mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbad (v. LIEBIG, *A.* **405**, 199). — Nadeln (aus Alkohol). F: 173°. Schwer löslich in siedendem Alkohol.

3-Benzoyloxy-1.2-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(4) oder 4-Benzoyloxy-1.2-diphenyl-cyclopenten-(3)-on-(5) vom Schmelzpunkt 124° $C_{24}H_{18}O_3$ (Formeln s. im vorangehenden Artikel). *B.* Bei Einw. von Benzoylchlorid auf 1.2-Diphenyl-cyclopentandion-(3.4) in Kalilauge unter Kühlung (v. LIEBIG, *A.* **405**, 198). — Prismen (aus Alkohol). F: 124°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

1-Benzoyloxy-2-benzoyl-naphthalin, Benzoat des 2-Benzoyl-naphthols-(1) $C_{24}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot C_6H_5$. Gelbliche Blättchen (aus Petroläther). F: 154° (EDMINSON, HILDITCH, *Soc.* **97**, 226).

3-Benzoyloxy-1.2-benzo-fluorenon, Benzoat des Oxy-chrysofluorenons $C_{24}H_{14}O_3$, s. nebenstehende Formel. Konstitution: FIERZ-DAVID, JACCARD, *Helv.* **11**, 1042; SCHOLL, Priv.-Mitt. — Goldgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 236° (SCHOLL, SEER, *A.* **394**, 155). Sehr wenig löslich in Alkohol, leichter in Eisessig (SCH., S.). — Mit grüner Farbe löslich in konz. Schwefelsäure (SCH., S.).



Dibenzoat des 2-Methyl-pentandiol-(2.3)-ons-(4)(?), 2.3-Dibenzoyloxy-2-methyl-pentanon-(4)(?) $C_{20}H_{20}O_5 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$(?) Krystalle. F: 112—113° (SŁAWIŃSKI, *C.* **1918 I**, 915).

Benzoat des 3-Methoxy-salicylaldehyds, 3-Methoxy-2-benzoyloxy-benzaldehyd $C_{15}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CHO$. Nadeln (aus verd. Alkohol oder Ligroin). F: 74° bis 75° (NOELTING, *A. ch.* [8] **19**, 489), 90° (RUPP, LINCK, *Ar.* **253**, 35)[1]). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, weniger löslich in Ligroin und Chloroform (N.).

3-Methoxy-4-benzoyloxy-benzaldehyd, Vanillinbenzoat $C_{15}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CHO$ *(S. 155)*. F: 75—76° (ROSENMUND, *B.* **46**, 1041), 77° (VAVON, *A. ch.* [9] **1**, 164). — Bei Umsetzung mit Nitromethan in einem Gemisch aus Alkohol, Äther und Kalilauge und nachfolgender Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Salzsäure entsteht ω-Nitro-3-methoxy-4-benzoyloxy-styrol (R.).

[1]) RUPP hat seine Angabe auf Anfrage der Beilstein-Redaktion nachgeprüft und bestätigt.

3.4-Dibenzoyloxy-benzaldehyd, Protocatechualdehyd-dibenzoat $C_{21}H_{14}O_5$ = $(C_6H_5\cdot CO_2)_2C_6H_3\cdot CHO$ *(S. 155)*. Nadeln (aus Alkohol). F: 96—97° (ROSENMUND, *B.* **46**, 1043). Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol. — Gibt mit Nitromethan und Natriummethylat in alkoh. Lösung ein Produkt, das beim Ansäuern mit Salzsäure ω-Nitro-3.4-dibenzoyloxy-styrol liefert (R., *B.* **46**, 1043; D. R. P. 247817; *C.* **1912** II, 209; *Frdl.* **11**, 1016).

Benzoat des 3-Methoxy-4-acetoxy-benzaldehydhydrobromids, Benzoesäure-[α-brom-3-methoxy-4-acetoxy-benzylester] $C_{17}H_{15}O_5Br = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CHBr\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen von Benzoylbromid und Vanillinacetat bei Zimmertemperatur (ADAMS, VOLLWEILER, *Am. Soc.* **40**, 1738). — Krystalle (aus Ligroin). F: 102—103°. — Zersetzt sich langsam an feuchter Luft.

Benzoat des 5-Brom-3.4-dimethoxy-benzaldehydhydrochlorids, Benzoesäure-[α-chlor-5-brom-3.4-dimethoxy-benzylester] $C_{16}H_{14}O_4ClBr = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CHCl\cdot C_6H_2Br\cdot(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 5-Brom-3.4-dimethoxy-benzaldehyd und 1 Mol Benzoylchlorid bei Zimmertemperatur (ADAMS, VOLLWEILER, *Am. Soc.* **40**, 1740). — Krystalle (aus Ligroin). F: 158—160°. — Ziemlich beständig an der Luft.

ω-Chlor-4-methoxy-2-benzoyloxy-acetophenon $C_{16}H_{13}O_4Cl = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_2Cl$. Nadeln (aus Ligroin + Benzol). F: 104—105° (v. AUWERS, POHL, *A.* **405**, 271). Leicht löslich in Äther und Eisessig, ziemlich schwer in Benzol und Alkohol, sehr wenig in Ligroin. — Liefert in benzolischer Lösung beim Kochen mit Kaliumcarbonat 3-Oxy-6-methoxy-2-benzoyl-cumaron (Syst. No. 2536).

Benzoesäure-[4-methoxy-phenacylester], 4-Methoxy-ω-benzoyloxy-acetophenon $C_{16}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von ω-Chlor-4-methoxy-acetophenon mit benzoesaurem Natrium und Wasser im Rohr auf 120° (JOHANNSSEN, Dissertation [Rostock 1898], S. 15). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 118°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

3-Methoxy-4-benzoyloxy-benzylaceton, Zingeronbenzoat $C_{18}H_{18}O_4 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 126—127° (NOMURA, *Soc.* **111**, 771).

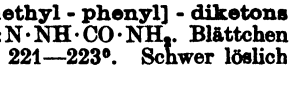
δ (oder ε)-Oxy-ε (oder δ)-benzoyloxy-α-oxo-β,β-dimethyl-α-phenyl-pentan, Monobenzoat des ω.ω-Dimethyl-ω-[β.γ-dioxy-propyl]-acetophenons $C_{20}H_{22}O_4 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5\cdot CO_2\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Ligroin). F: 129° (MEYERINGH, HALLER, *C. r.* **158**, 1959).

α.β-Dioxo-α-[6-benzoyloxy-3-methyl-phenyl]-propan, Methyl-[6-benzoyloxy-3-methyl-phenyl]-diketon $C_{17}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Entsteht in geringer Ausbeute durch Einw. von konz. Salzsäure auf eine Lösung von Methyl-[6-benzoyloxy-3-methyl-benzoyl]-ketoxim (s. u.) in Äthylnitrit unter Eiskühlung (v. AUWERS, *B.* **47**, 3324). — Nadeln (aus Alkohol). F: 149,5—150,5°. Schwer löslich.

α-Oxo-β-oximino-α-[6-benzoyloxy-3-methyl-phenyl]-propan, Methyl-[6-benzoyloxy-3-methyl-benzoyl]-ketoxim $C_{17}H_{15}O_4N = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. *B.* Man behandelt 6-Benzoyloxy-3-methyl-propiophenon in Eisessig-Lösung mit Amylnitrit und konz. Salzsäure unter anfänglicher Kühlung (v. AUWERS, *B.* **47**, 3323). — Nadeln. F: 126—127°. Schwer löslich in Ligroin und Petroläther, sonst leicht löslich. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe unter Verseifung.

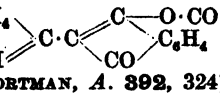
Disemicarbazon des Methyl-[6-benzoyloxy-3-methyl-phenyl]-diketons $C_{19}H_{20}O_4N_6 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Blättchen und Nadeln (aus verd. Alkohol) (v. AUWERS, *B.* **47**, 3310). F: 221—223°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln.

Dibenzoyloxy-oxo-perinaphthindan $C_{27}H_{16}O_5$, s. nebenstehende Formel. Grünlichgelbe Prismen (aus Essigsäure). F: 217—218° (ERRERA, *G.* **43** I, 594). Sehr wenig löslich in Alkohol, schwer in Benzol, leichter löslich in Xylol und Essigsäure.



4'-Methoxy-β-benzoyloxy-chalkon, Benzoat des [4-Methoxy-phenyl]-[ω-oxy-styryl]-ketons $C_{23}H_{18}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C(O\cdot CO\cdot C_6H_5):CH\cdot C_6H_5$. Blätter (aus Alkohol). F: 117° (JÖRLANDER, *B.* **50**, 410). Löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol und Eisessig. — Reagiert nicht mit Brom.

2-Benzoyloxy-anthrachinon $C_{21}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot CO_2\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4$. *B.* Durch Kochen von 1 Teil 2-Oxy-anthrachinon mit 10 Teilen Benzoesäure (WEDEKIND & Co., D. R. P. 297261; *C.* **1917** I, 834; *Frdl.* **13**, 393). — Krystalle (aus Eisessig). F: 202—204°.

Benzoat der Enolform des Bindons $C_{25}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C{<}\overset{C_6H_4}{\underset{CH}{=}}{>}C{:}C{<}\overset{CO}{\underset{CO}{>}}C_6H_4$ oder  *(S. 158)*. Dunkelrote Krystalle. F: 211—214° (HANTZSCH, ZORTMAN, *A.* **392**, 324). Absorptionsspektrum in Benzol: H., Z., *A.* **392**, 327.

3-Benzoyloxy-1.2-benzo-phenanthrenchinon, 3-Benzoyloxy-chrysenchinon-(1.2) $C_{25}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{18}H_9O_2$. Gelbrote Nadeln (aus Eisessig). F: 232° (BESCHKE, *A.* **384**, 186).

2.4.5-Tribenzoyloxy-acetophenon $C_{29}H_{20}O_7 = (C_6H_5 \cdot CO_2)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf 2.4.5-Trioxy-acetophenon oder dessen Diacetat in Pyridin unter Kühlung (BARGELLINI, *G.* **43** I, 172). — Nadeln (aus Alkohol). F: 131—133°. Unlöslich in Wasser und Petroläther, schwer löslich in Alkohol, leichter in warmem Benzol, Aceton und Chloroform. — Wird durch Alkalien nur schwierig verseift. Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen dunkelgrün.

4.5-Dimethoxy-2-benzoyloxy-propiophenon $C_{18}H_{18}O_5 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 110—111° (BARGELLINI, MARTEGIANI, *R. A. L.* [5] **20** II, 22; *G.* **41** II, 445). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe.

4.6-Diaceto-resorcin-dibenzoat, Resodiacetophenon-dibenzoat $C_{24}H_{18}O_6 = (C_6H_5 \cdot CO_2)_2C_6H_2(CO \cdot CH_3)_2$ *(S. 159)*. F: 124—122° (HELLER, *B.* **45**, 418).

2.4-Dimethoxy-6-benzoyloxy-benzophenon (Benzoat des „Hydrocotoins", Benzoat des „Benzocotoins") $C_{22}H_{18}O_5 = (C_6H_5 \cdot CO_2)(CH_3 \cdot O)_2C_6H_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 159)*. Beim Kochen mit Benzoylchlorid und Zinkchlorid in Benzol erhält man 2.4(oder 4.6)-Dimethoxy-6(oder 2)-benzoyloxy-1.3-dibenzoyl-benzol (E. FISCHER, *A.* **371**, 314).

1-Oxy-2-benzoyloxy-anthrachinon, Alizarin-monobenzoat $C_{21}H_{12}O_5 = (C_6H_5 \cdot CO_2)(HO)C_6H_2{<}\overset{CO}{\underset{CO}{>}}C_6H_4$. *B.* Durch Kochen von 1 Tl. Alizarin mit 10 Tln. Benzoesäure (WEDEKIND & Co., D. R. P. 297261; *C.* **1917** I, 834; *Frdl.* **13**, 393). — Gelbliche Krystalle (aus Eisessig). F: 214—216°.

1.2-Dibenzoyloxy-anthrachinon, Alizarin-dibenzoat $C_{28}H_{16}O_6 = (C_6H_5 \cdot CO_2)_2C_6H_2{<}\overset{CO}{\underset{CO}{>}}C_6H_4$ *(S. 160)*. Gelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 210—211° (REVERDIN, *Helv.* **1**, 207).

3-Chlor-1.2-dibenzoyloxy-anthrachinon, 3-Chlor-alizarin-dibenzoat $C_{28}H_{15}O_6Cl = (C_6H_5 \cdot CO_2)_2C_6HCl{<}\overset{CO}{\underset{CO}{>}}C_6H_4$. Krystalle (aus Eisessig). F: 184° (HELLER, *B.* **46**, 2706). Löslich in Aceton, schwer löslich in Alkohol.

2.6-Dibenzoyloxy-anthrachinon, Anthraflavinsäure-dibenzoat, Anthraflavin-dibenzoat $C_{28}H_{16}O_6 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3{<}\overset{CO}{\underset{CO}{>}}C_6H_3 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 160)*. *B.* Durch Kochen von 1 Tl. 2.6-Dioxy-anthrachinon mit 15 Tln. Benzoesäure (WEDEKIND & Co., D. R. P. 297261; *C.* **1917** I, 834; *Frdl.* **13**, 393).

4.5-Dibenzoyloxy-2-methyl-anthrachinon, Chrysophansäure-dibenzoat $C_{29}H_{18}O_6 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2{<}\overset{CO}{\underset{CO}{>}}C_6H_2(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 160)*. Gelbliche Nadeln (aus Eisessig + Alkohol). F: 204° (TUTIN, CLEWER, *Soc.* **99**, 956), 212° (O. FISCHER, GROSS, *J. pr.* [2] **84**, 373). — Beim Erwärmen mit einem Gemisch aus Chromessigsäure und Acetanhydrid entsteht 4.5-Dibenzoyloxy-anthrachinon-carbonsäure-(2) (F., GR.).

4.4'-Dibenzoyloxy-1.9.1'.9'-benzdianthron, 4.4'-Dibenzoyloxy-mesobenzdianthron $C_{42}H_{22}O_6 = (C_6H_5 \cdot CO_2)_2C_{28}H_{12}O_2$. Orangegelbe Krystalle (aus Chloroform + Alkohol). F: 185—195° (Zers.) (SCHOLL, SEER, *B.* **44**, 1101). Sehr leicht löslich in heißem Benzol.

Benzoat des bei 105—107° schmelzenden Trimethyläthers des 2.3.4.6-Tetraoxy-acetophenons, Trimethoxy-benzoyloxy-acetophenon $C_{19}H_{18}O_6 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H(O \cdot CH_3)_3 \cdot CO \cdot CH_3$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 120—122° (BARGELLINI, BINI, *R. A. L.* [5] **19** II, 598; *G.* **41** II, 17).

4.5(oder 4.6)-Diacetyl-pyrogallol-tribenzoat, Gallodiacetophenon-tribenzoat $C_{31}H_{22}O_8 = (C_6H_5 \cdot CO_2)_3C_6H(CO \cdot CH_3)_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 189° (HELLER, *B.* **45**, 2392).

1-Oxy-2.6-dibenzoyloxy-anthrachinon, 2.6-Dibenzoat des Flavopurpurins $C_{28}H_{16}O_7 = (C_6H_5 \cdot CO_2)_2C_{14}H_5O_2(OH)$. *B.* Durch Kochen von 1.2.6-Trioxy-anthrachinon mit überschüssiger Benzoesäure und einer geringen Menge konz. Schwefelsäure (WEDEKIND & Co., D. R. P. 297261; *C.* **1917** I, 834; *Frdl.* **13**, 393). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig oder Xylol). F: 268—272°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln.

1-Oxy-2.7-dibenzoyloxy-anthrachinon, 2.7-Dibenzoat des Anthrapurpurins $C_{28}H_{16}O_7 = (C_6H_5 \cdot CO_2)_2C_{14}H_5O_2(OH)$. *B.* Durch Kochen von 1.2.7-Trioxy-anthrachinon mit überschüssiger Benzoesäure und einer geringen Menge konz. Schwefelsäure (WEDEKIND & Co., D. R. P. 297261; *C.* **1917** I, 834; *Frdl.* **13**, 393). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 208—210°. Ziemlich schwer löslich in organischen Lösungsmitteln.

4 (oder 5)-Oxy-7-methoxy-5 (oder 4)-benzoyloxy-2-methyl-anthrachinon, Emodin-monomethyläther-monobenzoat, Physcion-monobenzoat $C_{23}H_{16}O_6 = (C_6H_5 \cdot CO_2)(CH_3O)C_{15}H_7O_2(OH)$ *(S. 161)*. Vgl. a. OESTERLE, JOHANN, *Ar.* **248**, 490.

7-Methoxy-4.5-dibenzoyloxy-2-methyl-anthrachinon, Emodin-monomethyläther-dibenzoat, Physcion-dibenzoat $C_{30}H_{20}O_7 =$ $(C_6H_5 \cdot CO_2)(CH_3 \cdot O)C_6H_2\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle C_6H_2(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 162)*. *B.* Man reduziert das Dibenzoat des „Dehydroemodinanthranolmonomethyläthers" (Syst. No. 4865) mit Zinkspänen in siedendem Eisessig und oxydiert das Reduktionsprodukt mit heißer Chromessigsäure (EDER, *Ar.* **253**, 28). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig, Alkohol oder Chloroform + Alkohol). F: 229—231° (OESTERLE, JOHANN, *Ar.* **248**, 489), 233—234° (E., *Ar.* **254**, 22). Unlöslich in Äther und Petroläther, sehr wenig löslich in Aceton, löslich in heißem Eisessig, Benzol und Essigester, sehr leicht löslich in Chloroform (OE., J.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist kirschrot (E., *Ar.* **254**, 22).

4.5.7-Tribenzoyloxy-2-methyl-anthrachinon, Emodin-tribenzoat $C_{36}H_{22}O_8 =$ $(C_6H_5 \cdot CO_2)_2C_6H_2\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle C_6H_2(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 186° (TUTIN, CLEWER, *Soc.* **99**, 954).

1.5.6 (oder 1.7.8)-Tribenzoyloxy-2-methyl-anthrachinon, Morindon-tribenzoat $C_{36}H_{22}O_8 = (C_6H_5 \cdot CO_2)_2C_6H_2\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle C_6H_2(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 218—219° (SIMONSEN, *Soc.* **113**, 771).

2.4(oder 4.6)-Dimethoxy-6(oder 2)-benzoyloxy-1.3-dibenzoyl-benzol $C_{29}H_{22}O_6 =$ $(C_6H_5 \cdot CO_2)(CH_3 \cdot O)_2C_6H(CO \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Man kocht 2-Oxy-4.6-dimethoxy-benzophenon, 2.4-Dimethoxy-6-benzoyloxy-benzophenon oder das Benzoat des Phloroglucindimethyläthers mit Benzoylchlorid und Zinkchlorid in Benzol (E. FISCHER, *A.* **371**, 314). — Platten (aus Alkohol). F: 198° (korr.). Schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol und Aceton, sehr leicht in warmem Benzol und Chloroform; unlöslich in Wasser und Alkalien. — Beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 100° entsteht 2.4-Dibenzoyl-phloroglucin-1.3(oder 1.5)-dimethyläther.

2.4(oder 4.6)-Diäthoxy-6(oder 2)-benzoyloxy-1.3-dibenzoyl-benzol $C_{31}H_{26}O_6 =$ $(C_6H_5 \cdot CO_2)(C_2H_5 \cdot O)_2C_6H(CO \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Man kocht das Benzoat des Phloroglucindiäthyläthers mit Benzoylchlorid und Zinkchlorid in Benzol (E. FISCHER, *A.* **371**, 311). — Platten (aus Alkohol). F: 163—164° (korr.). Löslich in warmem Aceton und Essigester, kaltem Benzol und Chloroform, schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther; unlöslich in kalten Alkalien. — Beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 100° entsteht 2.4-Dibenzoyl-phloroglucin-1.3(oder 1.5)-diäthyläther.

[d-Glucose]-monobenzoat, Monobenzoyl-d-glucose, Vacciniin $C_{13}H_{16}O_7 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{11}O_5$. *V.* Ist zu etwa 0,1% in Preißelbeeren (Vaccinium Vitis idaea) enthalten; kommt wahrscheinlich auch in Moosbeeren (Vaccinium oxycoccos) und Kranbeeren (Vaccinium palustris) vor (GRIEBEL, *C.* **1910** I, 1540). — *B.* Durch Einw. von verd. Schwefelsäure auf eine Lösung von Monobenzoyl-monoacetonglucose (Syst. No. 2956) oder Benzoyl-diacetonglucose (Syst. No. 3030) in verd. Essigsäure bei 70° (E. FISCHER, NOTH, *B.* **51**, 326; *C.* **1917** I, 486). — Schmeckt kratzend und bitter (GR.; F., N.). Amorphe, hygroskopische Masse; wird aus Aceton in Form von Krystallen mit 1 Mol H_2O erhalten; dieses Hydrat sintert bei 95°, schmilzt bei 104—106° (korr.), zersetzt sich von 120° ab und wird im Hochvakuum bei 56° sehr langsam wasserfrei (F., N.). Drehung der wasserfreien Substanz: $[\alpha]_D$: +48° (in Alkohol; c = 2,6) (GR.); Drehung des Hydrats: $[\alpha]_D^{20}$: +45,76° (nach 10 Minuten), +44,57° (nach 24 Stdn.)

(in Wasser; p = 5,0); $[\alpha]_D^{20}$: +47,32° (nach 10 Minuten), +49,34° (nach 24 Stunden) (in Alkohol; p = 4,9) (F., N.). Leicht löslich in Wasser, Methanol, Alkohol, Essigester, Aceton und Pyridin, schwer in Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Äther und Petroläther (F., N.; Gr.). Die wäßr. Lösung reagiert neutral (Gr.; F., N.). — Wird durch mehrstündiges Erhitzen auf 100° nicht wesentlich verändert (F., N.). Reduziert Fehlingsche Lösung nahezu ebenso stark wie Glucose (F., N.; Gr.); reduziert Kupferacetat und Silbernitrat in der Hitze (Gr.). Wird durch 1%ige Alkalilaugen bei Zimmertemperatur augenblicklich (Gr.), durch heiße Mineralsäuren ziemlich rasch gespalten (F., N.; Gr.). Gibt in wäßr. Lösung mit Bleiacetat erst nach Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag (Gr.). Bei längerer Einw. einer 1%igen Lösung von Chlorwasserstoff in Aceton bei Zimmertemperatur entsteht Benzoyl-diacetonglucose; in einem Falle wurde Monobenzoyl-monoacetonglucose erhalten (F., N., *B.* **51**, 328, 331). Durch Umsetzung mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat in Wasser bei Zimmertemperatur erhält man das Phenylhydrazon des Monobenzoats der Glucose; in konzentrierterer Lösung bei Wasserbadtemperatur entsteht Phenylglucosazon (F., N.). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 146—147° (korr.); $[\alpha]_D^{20}$: +11,1° (nach 23 Min.), +12,5° (nach 7 Stdn.) (in Pyridin; p = 2,6) (F., N.).

[d-Glucose]-dibenzoat, Dibenzoyl-d-glucose $C_{20}H_{20}O_8 = (C_6H_5 \cdot CO_2)_2C_6H_{10}O_4$. *B.* Man verseift Acetyl-dibenzoyl-monoacetonglucose (Syst. No. 2956) in Aceton mit 5n-Schwefelsäure bei 90° (E. Fischer, Noth, *B.* **51**, 337; *C.* **1917** I, 486). — Nadeln oder Blättchen (aus Chlorbenzol). F: 145—146° (korr.). Wird bei 180° braun. $[\alpha]_D^{15}$: +56,2° (nach 10 Min.), +66,7° (nach 6 Tagen) (in Alkohol; p = 5,0). Leicht löslich in Alkohol, Essigester, Aceton und Pyridin, löslich in Äther, Chloroform, Acetylentetrachlorid, sehr wenig löslich in CCl_4, Benzol, Ligroin, kaltem Wasser und kalter Kaliumbicarbonat-Lösung.

[d-Glucose]-tribenzoat, Tribenzoyl-d-glucose $C_{27}H_{24}O_9 = (C_6H_5 \cdot CO_2)_3C_6H_9O_3$. Ist nicht identisch mit dem Tribenzoat der d-Glucose von Kueny, *H.* **14**, 333, 345 *(Hptw. Bd. IX, S. 162)* (E. Fischer, Rund, *B.* **49**, 89). — *B.* Man verseift Tribenzoyl-monoacetonglucose (Syst. No. 2956) in Eisessig mit konz. Salzsäure (F., R., *B.* **49**, 100). — Farbloses, in der Kälte erstarrendes Öl. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Petroläther, sehr leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Essigester (F., R.). — Reduziert stark Fehlingsche Lösung (F., R.). Einw. von Diazomethan: F., Bergmann, *B.* **51**, 320; *C.* **1916** II, 135. Liefert mit 1% Chlorwasserstoff enthaltendem Aceton Tribenzoyl-monoacetonglucose (F., R.; F., B.). Gibt ein krystallisiertes Semicarbazon (F., R.).

Additionsverbindung mit Tetrachlorkohlenstoff. Entspricht annähernd der Zusammensetzung $C_{27}H_{24}O_9 + CCl_4$. Nadeln oder Prismen (aus CCl_4). Schmeckt bitter. Sintert bei 65°, schäumt bei 80° auf; $[\alpha]_D^{20}$: —75,24° (nach 3 Minuten), —91,7° (nach 20 Stdn.) (in Alkohol; p = 7,0); leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Aceton; sehr wenig löslich in kaltem Petroläther (F., R.). — Beim Erhitzen im Hochvakuum auf 76—100° entweicht der größte Teil des Tetrachlorkohlenstoffs unter geringer Zersetzung des Tribenzoats (F., R.).

[d-Glucose]-tetrabenzoat, Tetrabenzoyl-d-glucose $C_{34}H_{28}O_{10} = (C_6H_5 \cdot CO_2)_4C_6H_8O_2$ *(vgl. S. 162)*. *B.* Entsteht als amorphes Gemisch mit einem Stereoisomeren(?) bei Einw. von Silbercarbonat auf Benzobrom-d-glucose (Syst. No. 2431) in feuchtem Aceton (E. Fischer, Noth, *B.* **51**, 332; *C.* **1917** I, 486). — Nadeln (aus Ligroin). F: 119—120° (korr.). $[\alpha]_D^{15}$: +70,6° (in Alkohol; p = 5,3). Das krystallisierte Präparat zeigt im Gegensatz zu dem amorphen Gemisch keine Mutarotation. Aus Methanol-Lösung erhält man aus dem amorphen Gemisch Nadeln, die wahrscheinlich Methanol und Wasser enthalten und nach dem Trocknen im Hochvakuum ebenfalls eine amorphe, Mutarotation zeigende Tetrabenzoylglucose liefern.

Additionelle Verbindung mit Pyridin $C_{34}H_{28}O_{10} + C_5H_5N$ (aus amorpher Tetrabenzoylglucose). Nadeln (aus Pyridin). F: 103—104° (korr.) (F., N.). Verliert langsam bei 100°, schneller bei 150° Pyridin unter gleichzeitiger Zersetzung. Verliert Pyridin beim Kochen mit Wasser und beim Umkrystallisieren aus Methanol.

[d-Fructose]-tribenzoat, Tribenzoyl-d-fructose $C_{27}H_{24}O_9 = (C_6H_5 \cdot CO_2)_3C_6H_9O_3$. *B.* Aus Tribenzoylmonoacetonfructose (Syst. No. 2956) in Eisessig durch Verseifung mit konz. Salzsäure (E. Fischer, Noth, *B.* **51**, 342; *C.* **1917** I, 486). — Farblose, amorphe Masse (aus Äther). Zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt. $[\alpha]_D^{15}$: —249,75° (in Alkohol; p = 5,0). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in den üblichen organischen Mitteln außer in Ligroin und Petroläther. — Reduziert Fehlingsche Lösung.

x.x.x.x-Tetrabenzoyloxy-2-methyl-anthrachinon $C_{43}H_{26}O_{10} = (C_6H_5 \cdot CO_2)_4C_{15}H_6O_2$. Über ein Tetrabenzoyloxy-2-methyl-anthrachinon, erhalten aus x.x.x.x-Tetraoxy-2-methyl-anthrachinon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 757) vgl. Seel, *Ar.* **257**, 239; S., Kelber, Scharf, *B.* **50**, 763.

Kupplungsprodukte aus Benzoesäure und solchen Carbonsäuren, die an früheren Stellen dieses Handbuchs abgehandelt sind.

Chlormethylendibenzoat $C_{15}H_{11}O_4Cl = (C_6H_5 \cdot CO_2)_2CHCl$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Methylendibenzoat (S. 79) in Benzol (WENZEL, *M.* **35**, 966). — Krystalle (aus Aceton oder Petroläther). F: 96°. — Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge erhält man Benzoesäure und Ameisensäure. Liefert in Gegenwart von $AlCl_3$ mit Benzol Benzoesäure-benzhydrylester, mit Mesitylen Mesitylaldehyd, mit Anisol Anisaldehyd.

Benzoesäureanhydrid $C_{14}H_{10}O_3 = (C_6H_5 \cdot CO)_2O$ *(S. 164)*. *B.* Durch Kochen von Benzoesäure mit 0,5 Mol Oxalylchlorid in Benzol (ADAMS, WIRTH, FRENCH, *Am. Soc.* **40**, 424). Durch Überleiten von Benzoylchlorid über fein verteiltes Kupfer oder über Bariumchlorid oder Thoriumoxychlorid bei 420—450° (MAILHE, DE GODON, *Bl.* [4] **19**, 451). Beim Erwärmen von Benzoylchlorid mit Kaliumnitrat (DIELS, OKADA, *B.* **44**, 3335). Aus Benzoylchlorid und 1 Mol Alkalilauge in Pyridin bei 0° (HERZOG, BUDY, *B.* **44**, 1584). Man behandelt Benzoesäure mit SO_3 und erhitzt das Reaktionsprodukt (Benzoylschwefelsäure) mit Natriumbenzoat auf 180° (Fabr. van chem. Prod. Schiedam, D. R. P. 286872; *C.* **1915** II, 931; *Frdl.* **12**, 77). Aus Benzoylnitrit bei Einw. von Licht, Wärme (FRANCESCONI, CIALDEA, *G.* **34** I, 446) oder bei der spontanen Zersetzung im Vakuum unter Lichtabschluß (FERRARIO, *G.* **40** II, 99).

Darst. {Man kocht 1 Mol Benzoesäure und 1 Mol Essigsäureanhydrid ... (KAUFMANN, LUTERBACHER, *B.* **42**, 3484}; vgl. a. Organic Syntheses **3** [New York 1923], S. 21).

Unterkühlungserscheinungen: DENECKE, *Z. anorg. Ch.* **108**, 6. Druckabhängigkeit des Schmelzpunkts bei 1—3000 kg/cm²: D., *Z. anorg. Ch.* **108**, 9. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1556,3 kcal/Mol (VERKADE, *C.* **1916** I, 206). Magnetische Susceptibilität: GRAY, BIRSE, *Soc.* **105**, 2715. — 1 l Wasser löst bei 25° ca. 4×10^{-5} Mol (0,009 g) Benzoesäureanhydrid (WILSDON, SIDGWICK, *Soc.* **103**, 1971). Thermische Analyse des Systems mit Jod: OLIVARI, *R. A. L.* [5] **20** I, 472; thermische Analyse des Systems mit Schwefelsäure s. u.

Bildet beim Überleiten über Calciumcarbonat oberhalb 550° Benzol, Benzoesäure, Benzophenon und Anthrachinon (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **156**, 1733). Beim Leiten über Thoriumoxyd bei 380—460° entsteht kein Benzophenon (SENDERENS, *C. r.* **150**, 111; *Bl.* [4] **7**, 647). Über die Kinetik der Verseifung durch Wasser bei 25° vgl. WILSDON, SIDGWICK, *Soc.* **103**, 1971. Gibt beim Erhitzen mit S_2Cl_2 Benzoylchlorid (DENHAM, WOODHOUSE, *Soc.* **103**, 1865). Beim Erwärmen mit Aldehyden und wenig Schwefelsäure auf 100° entstehen die Dibenzoate der entsprechenden Aldehydhydrate (WEGSCHEIDER, SPÄTH, *M.* **30**, 859). Beim Leiten von Benzoesäureanhydrid mit aliphatischen Säuren $R \cdot CO_2H$ über Thoriumoxyd bei 430—460° entstehen Ketone vom Typus $C_6H_5 \cdot CO \cdot R$ und $R \cdot CO \cdot R$ (SE., *C. r.* **150**, 112; *Bl.* [4] **7**, 648). Kinetik der Reaktion $(C_6H_5 \cdot CO)_2O + C_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2 \rightarrow 2C_6H_5 \cdot CO_2H + C_6H_5 \cdot CN$ bei 98° und 123°: KREMANN, WENZING, *M.* **38**, 445. Liefert mit Kaliumcyanat in Benzol auf dem Wasserbad geringe Mengen Dibenzamid, Tribenzamid und Benzonitril (BRUNNER, *B.* **47**, 2679). — Benzoesäureanhydrid gibt in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung mit konz. Perchlorsäure eine rötlichbraune Färbung (VERKADE, *R.* **37**, 338).

Durch thermische Analyse wurden folgende Verbindungen nachgewiesen: $2C_{14}H_{10}O_3 + H_2SO_4$ (instabil); $C_{14}H_{10}O_3 + H_2SO_4$ (stabil; F: 70,5°); $C_{14}H_{10}O_3 + 2H_2SO_4$ (stabil; F: 60,0°) (KENDALL, CARPENTER, *Am. Soc.* **36**, 2513).

Benzoyloxyessigsäure, Benzoylglykolsäure $C_9H_8O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 167)*. *B.* Man verseift Benzoylglykolsäureamid mit weniger als 2 Mol sehr verd. Natronlauge (ALOY, RABAUT, *Bl.* [4] **13**, 458). — Krystalle (aus Alkohol). F: 79°.

Benzoyloxyessigsäureamid, Benzoylglykolsäureamid $C_9H_9O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man verseift Benzoyloxyessigsäurenitril mit konz. Salzsäure oder warmer 75%iger Schwefelsäure (ALOY, RABAUT, *Bl.* [4] **13**, 458). — Krystalle. F: 117—118°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol. — Wird durch heiße verdünnte Natronlauge zu Benzoesäure und Glykolsäure verseift; bei Anwendung von weniger als 2 Mol sehr verd. Natronlauge erhält man Benzoylglykolsäure. Bei Einw. von alkoh. Ammoniak erhält man Benzamid und eine geringe Menge Glykolsäureamid.

Benzoyloxyessigsäureureid, Benzoylglykolsäureureid $C_{10}H_{10}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Kochen von Bromacetylharnstoff mit Natriumbenzoat in Alkohol (VOSWINKEL, D. R. P. 247270; *C.* **1912** II, 161; *Frdl.* **11**, 941). — Krystalle (aus Alkohol). F: 200°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Benzoyloxyessigsäurenitril, Benzoylglykolsäurenitril, Benzoat des Formaldehydcyanhydrins $C_9H_7O_2N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Ein äquimolekulares Gemisch aus Formaldehyd und Kaliumcyanid in wäßr. Lösung wird unter schwacher Kühlung tropfen-

weise mit 1 Mol Benzoylchlorid versetzt (ALOY, RABAUT, *Bl.* [4] **13**, 457). — Krystalle (aus Alkohol). F: 26—27°. Kp_{25}: 165°; Kp: 275° (geringe Zersetzung). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. — Wird durch konz. Salzsäure oder warme 75%ige Schwefelsäure zu Benzoyloxyessigsäureamid verseift. Liefert mit Natriumäthylat Natriumcyanid, Natriumbenzoat und Äthylbenzoat. Bei Einw. von alkoh. Ammoniak erhält man Benzamid.

Inakt. α-Benzoyloxy-propionsäure, Benzoyl-dl-milchsäure $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ *(S. 167)*. *B.* Man verseift Benzoyl-dl-milchsäurenitril mit konz. Salzsäure bei Zimmertemperatur (ALOY, RABAUT, *Bl.* [4] **11**, 393). — Beim Kochen mit verd. Natronlauge erhält man Benzoesäure und dl-Milchsäure.

Inakt. α-Benzoyloxy-propionsäurenitril, Benzoyl-dl-milchsäurenitril $C_{10}H_9O_2N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CN$. *B.* Aus Acetaldehyd, Kaliumcyanid und Benzoylchlorid in Wasser (DAVIS, *Soc.* **97**, 950). — Öl. Kp_{125}: 198—200°; Kp_{760}: 269—270° (D.). — Bei Einw. von kalter konzentrierter Salzsäure entsteht Benzoyl-dl-milchsäure (ALOY, RABAUT, *Bl.* [4] **11**, 393). Gibt mit alkoh. Ammoniak Benzamid (D.).

α-Benzoyloxy-propionsäureäthylester, Benzoylmilchsäureäthylester von unbekanntem optischem Verhalten $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(vgl. S. 168)*. Oberflächenspannung zwischen 30° und 50°: MORGAN, KRAMER, *Am. Soc.* **35**, 1837.

α-Benzoyloxy-buttersäureamid $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man verseift α-Benzoyloxy-buttersäurenitril mit 75%iger Schwefelsäure (ALOY, RABAUT, *Bl.* [4] **13**, 459). — Krystalle. F: 92°. — Wird durch Natronlauge in Benzoesäure und α-Oxybuttersäure gespalten.

α-Benzoyloxy-buttersäurenitril $C_{11}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CN$. *B.* Man läßt 1 Mol Benzoylchlorid allmählich auf ein äquimolekulares Gemisch aus Propionaldehyd und Kaliumcyanid in Wasser einwirken (ALOY, RABAUT, *Bl.* [4] **13**, 459). — Öl. Wird durch 75%ige Schwefelsäure zu α-Benzoyloxy-buttersäureamid verseift.

α-Benzoyloxy-isobuttersäureamid $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man verseift α-Benzoyloxy-isobuttersäurenitril mit heißer 75%iger Schwefelsäure (ALOY, RABAUT, *C. r.* **156**, 1548). — Krystalle. F: 142—143°. — Wird durch verd. Natronlauge in Benzoesäure und α-Oxy-isobuttersäure gespalten.

α-Benzoyloxy-isobuttersäurenitril $C_{11}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$. *B.* Man fügt 1 Mol Benzoylchlorid allmählich zu einem äquimolekularen Gemisch aus Kaliumcyanid und Aceton in Wasser hinzu (DAVIS, *Soc.* **97**, 951; ALOY, RABAUT, *C. r.* **156**, 1548). — Krystalle. F: 36—37° (A., R.), 35—36° (D.). Kp_{70-80}: 185—190° (D.). — Wird durch heiße 75%ige Schwefelsäure zu α-Benzoyloxy-isobuttersäureamid verseift (A., R.).

α-Chlor-β-benzoyloxy-isobuttersäurepropylester $C_{14}H_{17}O_4Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CCl(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Oxy-β-benzoyloxy-isobuttersäurepropylester und Thionylchlorid in Gegenwart von Pyridin bei 0° (FOURNEAU, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **15**, 23). — Flüssigkeit. Kp: 198—200°.

α-Benzoyloxy-isovaleriansäureamid $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man verseift α-Benzoyloxy-isovaleriansäurenitril mit warmer 75%iger Schwefelsäure (ALOY, RABAUT, *Bl.* [4] **13**, 459). — F: 98°.

α-Benzoyloxy-isovaleriansäurenitril $C_{12}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CN) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man läßt 1 Mol Benzoylchlorid auf ein äquimolekulares Gemisch aus Isobutyraldehyd und Kaliumcyanid in Wasser einwirken (ALOY, RABAUT, *Bl.* [4] **13**, 459). — Krystalle. F: 21—22°.

α-Benzoyloxy-α-methyl-n-valeriansäureamid $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man verseift α-Benzoyloxy-α-methyl-n-valeriansäurenitril mit warmer 75%iger Schwefelsäure (ALOY, RABAUT, *C. r.* **156**, 1548). — F: 126°.

α-Benzoyloxy-α-methyl-n-valeriansäurenitril $C_{13}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CN$. *B.* Man läßt 1 Mol Benzoylchlorid allmählich auf ein äquimolekulares Gemisch aus Methylpropylketon und Kaliumcyanid in Wasser einwirken (ALOY, RABAUT, *C. r.* **156**, 1548). — Sirupöse Flüssigkeit.

α-Benzoyloxy-isocapronsäurenitril, α-Benzoyloxy-isobutylessigsäurenitril, Benzoat des Leucinsäurenitrils $C_{13}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CN) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus je 1 Mol Isovaleraldehyd, Kaliumcyanid und Benzoylchlorid in Wasser (DAVIS, *Soc.* **97**, 951). — Fast farbloses Öl. Kp_{200}: 247—250°.

α-Benzoyloxy-diäthylessigsäureamid $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CO \cdot NH_2)(C_2H_5)_2$. *B.* Man verseift α-Benzoyloxy-diäthylessigsäurenitril mit warmer 75%iger Schwefelsäure (ALOY, RABAUT, *C. r.* **156**, 1548). — F: 149—150°.

α-Benzoyloxy-diäthylessigsäurenitril $C_{13}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CN)(C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht in geringer Ausbeute bei Einw. von 1 Mol Benzoylchlorid auf ein äquimolekulares

Gemisch aus Diäthylketon und Kaliumcyanid in Wasser (ALOY, RABAUT, *C. r.* **156**, 1548). — Flüssigkeit.

α-Benzoyloxy-caprylsäureamid $C_{15}H_{21}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Bei Einw. von verd. Schwefelsäure auf α-Benzoyloxy-caprylsäurenitril (ALOY, RABAUT, *Bl.* [4] **23**, 101). — Krystalle. F: 104—105°.

α-Benzoyloxy-caprylsäurenitril $C_{15}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CN) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Man läßt 1 Mol Benzoylchlorid allmählich auf ein äquimolekulares Gemisch aus Önanthaldehyd und Kaliumcyanid in Wasser einwirken (DAVIS, *Soc.* **97**, 951). — Farbloses Öl. Kp_{110}: 256—257°.

α-Chlor-β-benzoyloxy-acrylsäureäthylester, Benzoyloxymethylen-chloressigsäureäthylester $C_{13}H_{11}O_4Cl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH{:}CCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man behandelt die Kaliumverbindung des Formyl-chloressigsäureäthylesters mit Benzoylchlorid in kalter wäßriger Lösung (WISLICENUS, *B.* **43**, 3531). — Tafeln (aus Alkohol). F: 90—91°.

α-Oxy-β-benzoyloxy-isobuttersäureäthylester $C_{13}H_{16}O_5 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man erhitzt β-Chlor-α-oxy-isobuttersäure-äthylester mit Natriumbenzoat auf 190—200° (FOURNEAU, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **15**, 23). — Krystalle (aus Petroläther). F: 38°. Kp_{18}: 175—176°. Löslich in organischen Lösungsmitteln außer in kaltem Petroläther.

α-Oxy-β-benzoyloxy-isobuttersäurepropylester $C_{14}H_{18}O_5 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man erhitzt β-Chlor-α-oxy-isobuttersäurepropylester mit Natriumbenzoat (FOURNEAU, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **15**, 23). — Kp_{20}: 205—208°. D_4^0: 1,1457.

α-Benzoyloxymethylen-glutaconsäurediäthylester $C_{17}H_{18}O_6 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH{:}C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH{:}CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man schüttelt α-Formyl-glutaconsäurediäthylester mit 1 Mol Benzoylchlorid in Gegenwart von Äther und überschüssiger Natronlauge (WISLICENUS, v. WRANGELL, *A.* **381**, 379). — Nadeln (aus Äther). F: 63,5°.

α,α'-Dibenzoyloxy-bernsteinsäuredinitril $C_{18}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CN) \cdot CH(CN) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Man läßt 2 Mol Benzoylchlorid auf ein Gemisch aus 1 Mol Glyoxal und 2 Mol Kaliumcyanid in Wasser einwirken (ALOY, RABAUT, *Bl.* [4] **23**, 99). — Krystalle (aus Alkohol). F: 195—196°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in Äther.

Kupplungsprodukte aus Benzoesäure und acyclischen Amino-oxy-Verbindungen und Amino-oxy-carbonsäuren.

Benzoesäure-[β-amino-äthylester], β-Benzoyloxy-äthylamin $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ *(S. 172)*. Das bromwasserstoffsaure Salz gibt beim Erwärmen mit 1 Mol verd. Natronlauge auf dem Wasserbad β-Benzamino-äthylalkohol (GABRIEL, *A.* **409**, 326).

Benzoesäure-[β-dimethylamino-äthylester], Dimethyl-[β-benzoyloxy-äthyl]-amin $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ *(S. 173)*. *B.* Man erhitzt N-Benzoyl-urethan mit β-Dimethylamino-äthylalkohol auf 150° (BAYER & Co., D. R. P. 290522; *C.* **1916 I**, 536; *Frdl.* **12**, 692). — Hydrochlorid. F: 148°.

Trimethyl-[β-benzoyloxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd, Benzoylcholin $C_{12}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2 \cdot OH$ *(S. 173)*. *B.* Das Chlorid entsteht, wenn man Benzoesäure-[β-chlor-äthylester] mit Trimethylamin in Benzol im Einschlußrohr auf 125° erwärmt (FOURNEAU, PAGE, *Bl.* [4] **15**, 552). — $C_{12}H_{18}O_2N \cdot Cl$. Prismen (aus Aceton + Alkohol). F: 200° (Zers.). — $C_{12}H_{18}O_2N \cdot Cl + AuCl_3$. F: 182°. — $2C_{12}H_{18}O_2N \cdot Cl + PtCl_4$. F: 224°. — Pikrat. Tafeln.

Benzoesäure-[β-chloracetamino-äthylester] $C_{11}H_{12}O_3NCl = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus bromwasserstoffsaurem Benzoesäure-[β-amino-äthylester] und Chloracetylchlorid in Alkalilauge oder aus β-Chloracetamino-äthylalkohol und Benzoylchlorid (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 408). — Nadeln (aus Toluol). F: 69—69,5° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, weniger löslich in Äther und Benzol. Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 313.

Trimethyl-[β-benzoyloxy-isopropyl]-ammoniumhydroxyd, Benzoat des α-Methyl-cholins[1] $C_{13}H_{21}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht, wenn man α-Methyl-cholinchlorid mit überschüssigem Benzoylchlorid auf dem Wasserbad erhitzt (MENGE, *J. biol. Chem.* **13**, 99). — $C_{13}H_{20}O_2N \cdot Cl$. Krystallinische hygroskopische Masse. — Chloraurat. Gelbes Öl. Löslich in Alkohol, schwer löslich in heißem Wasser. — $2C_{13}H_{20}O_2N \cdot Cl + PtCl_4$. Zersetzt sich bei 236,5—237,5° (korr.). Unlöslich in kaltem Wasser.

[1]) Zur Konstitution des α-Methyl-cholins vgl. indessen KARRER, *Helv.* **5**, 470; MAJOR, CLINE, *Am. Soc.* **54**, 242.

Benzoesäure-[γ-amino-propylester], γ-Benzoyloxy-propylamin $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ *(S. 174)*. Das bromwasserstoffsaure Salz liefert beim Eindampfen mit 1 Mol verd. Natronlauge auf dem Wasserbad N-[γ-Oxy-propyl]-benzamid (GABRIEL, *A.* **409**, 326).

Benzoesäure-[γ-dimethylamino-propylester], Dimethyl-[γ-benzoyloxy-propyl]-amin $C_{12}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Man erwärmt 2 Mol Dimethylamin mit 1 Mol Benzoesäure-[γ-brom-propylester] im Rohr auf 100° (v. BRAUN, *B.* **49**, 969). — Flüssigkeit. Kp_{20}: 159—160° (v. BR.). — Physiologische Wirkung: WICHURA, *C.* **1919** I, 765. — Die Salze sind ölig (v. BR.).

Benzoesäure-[γ-diäthylamino-propylester], Diäthyl-[γ-benzoyloxy-propyl]-amin $C_{14}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ *(S. 174)*. *B.* Beim Erwärmen von Diäthylamin mit Benzoesäure-[γ-brom-propylester] in Benzol im Rohr auf 100° (v. BRAUN, *B.* **49**, 970). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{22}: 180—181°.

Benzoesäure-[β-amino-isopropylester], β-Benzoyloxy-propylamin $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ [1] *(S. 174)*. {Konzentrierte Kalilauge liefert beim Eindampfen N-[β-Oxy-propyl]-benzamid} (GABRIEL, HEYMANN, *B.* **23**, 2501; vgl. a. G., *A.* **409**, 326).

Benzoesäure-[γ-dimethylamino-α-methyl-propylester], Dimethyl-[γ-benzoyloxy-butyl]-amin, Benzoat des 4-Dimethylamino-butanols-(2) $C_{13}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. — $C_{13}H_{19}O_2N + HCl$. Hygroskopische Blättchen (aus Aceton + Äther). F: 133—134° (FOURNEAU, RAMART-LUCAS, *Bl.* [4] **25**, 369).

Benzoat des Dimethylamino-trimethylcarbinols, Dimethyl-[β-benzoyloxy-isobutyl]-amin $C_{13}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ *(S. 175)*. Physiologische Wirkung: VELEY, SYMES, *C.* **1911** II, 474, 481; V., *Soc.* **99**, 187. — $C_{13}H_{19}O_2N + HCl$ (Methylstovain). Würfel (aus Methanol) mit 1 Mol Methanol. Verwittert an der Luft. F: 202° (FOURNEAU, *C.* **1910** II, 1821). D_{15}^{15}: 1,2136 (V., S., *C.* **1911** II, 474). Schwer löslich in absol. Alkohol, fast unlöslich in Aceton (F.).

Benzoesäure-[δ-diäthylamino-n-amylester], Benzoat des 4-Diäthylamino-pentanols-(1) $C_{16}H_{25}O_2N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N(C_2H_5)_2$. — $C_{16}H_{25}O_2N + HCl$. Krystallkörner (aus Essigester). F: 69—70° (WOHLGEMUTH, *C. r.* **158**, 1579; *A. ch.* [9] **2**, 322). Löslich in Wasser und Alkohol.

Benzoesäure-[ε-diäthylamino-n-amylester], Diäthyl-[ε-benzoyloxy-n-amyl]-amin $C_{16}H_{25}O_2N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diäthylamin und Benzoesäure-[ε-brom-n-amylester] in Benzol auf dem Wasserbad (v. BRAUN, *B.* **49**, 973). — Gelbliches Öl. Kp_{20}: 201—202°.

Benzoat des 1-Dimethylamino-pentanols-(3), Dimethyl-[γ-benzoyloxy-n-amyl]-amin $C_{14}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. — $C_{14}H_{21}O_2N + HCl$. Nadeln (aus Aceton). F: 120—121° (FOURNEAU, RAMART-LUCAS, *Bl.* [4] **25**, 368).

Benzoat des 1-Diäthylamino-pentanols-(3), Diäthyl-[γ-benzoyloxy-n-amyl]-amin $C_{16}H_{25}O_2N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ *(S. 175)*. — $C_{16}H_{25}O_2N + HCl$. Hygroskopische Blättchen (aus Aceton). F: 106—107° (FOURNEAU, RAMART-LUCAS, *Bl.* [4] **25**, 369).

Benzoat des 1-Dimethylamino-2-methyl-butanols-(2), Dimethyl-[β-benzoyloxy-β-methyl-butyl]-amin $C_{14}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ *(S. 175)*. Kp_{13}: 150°; sehr wenig löslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln und in Öl (FOURNEAU, *C.* **1910** II, 1821). — Hydrochlorid, Stovain $C_{14}H_{21}O_2N + HCl$. D_{15}^{15}: 1,2076 (VELEY, SYMES, *C.* **1911** II, 474). Physiologische Wirkung: V., WALLER, *C.* **1910** I, 942; GROS, *Ar. Pth.* **62**, 381; GR., HARTUNG, *Ar. Pth.* **64**, 70; vgl. ferner S. FRÄNKEL, Die Arzneimittel-Synthese, 5. Aufl. [Berlin 1921], S. 150, 367; A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, 2. Band, 1. Hälfte [Berlin 1920], S. 163. — Gibt mit Bromwasser einen gelben Niederschlag (SAPORETTI, *C.* **1909** II, 1015; HANKIN, *C.* **1911** I, 1161).

Benzoat des 1-Diäthylamino-2-methyl-butanols-(2), Diäthyl-[β-benzoyloxy-β-methyl-butyl]-amin $C_{16}H_{25}O_2N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. — $C_{16}H_{25}O_2N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 140° (FOURNEAU, *C.* **1910** II, 1821). Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Benzoat des Bis-dimethylaminomethyl-äthyl-carbinols, Alypin $C_{16}H_{26}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(C_2H_5)[CH_2 \cdot N(CH_3)_2]_2$ *(S. 175)*. — Hydrochlorid. Physiologische Wirkung: GROS, *Ar. Pth.* **62**, 381; GR., HARTUNG, *Ar. Pth.* **64**, 69; ESCH, *Ar. Pth.* **64**, 95; vgl. ferner S. FRÄNKEL, Die Arzneimittel-Synthese, 5. Aufl. [Berlin 1921], S. 150, 372; A. HEFFTER,

[1] Wird von GABRIEL (*A.* **409**, 326) irrtümlich als $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$ formuliert.

Handbuch der experimentellen Pharmakologie, 2. Band, 1. Hälfte [Berlin 1920], S. 163. — Prüfung auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 53. — Nitrat. Prüfung auf Reinheit: D. A.-B. 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 55.

Benzoat des Äthyl-[γ-diäthylamino-propyl]-carbinols, Diäthyl-[δ-benzoyloxy-n-hexyl]-amin $C_{17}H_{27}O_2N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{12}: 182° (WOHLGEMUTH, *A. ch.* [9] **3**, 168). — Das Hydrochlorid ist ölig.

Benzoat des Methyl-dimethylaminomethyl-propyl-carbinols, Dimethyl-[β-benzoyloxy-β-methyl-n-amyl]-amin $C_{15}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ *(S. 176)*. — Hydrochlorid. Schwach hygroskopische Nadeln (aus Aceton). F: 146° (FOURNEAU, *C.* **1910** II, 1821).

Benzoat des N.N-Dimethyl-diacetonalkamins, Dimethyl-[γ-benzoyloxy-α.α-dimethyl-butyl]-amin $C_{15}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N(CH_3)_2$ *(S. 176)*. Kp_{12}: 175—180° (ROLFES, *B.* **53**, 2204).

Benzoat des Dimethylaminomethyl-diäthyl-carbinols $C_{15}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ *(S. 176)*. — Hydrochlorid. F: 180° (FOURNEAU, *C.* **1910** II, 1821). Schwer löslich in Aceton.

Benzoat des [β-Dimethylamino-äthyl]-isoamyl-carbinols $C_{17}H_{27}O_2N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH[CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Aceton + Äther). F: 133—134° (FOURNEAU, RAMART-LUCAS, *Bl.* [4] **25**, 370).

Benzoat des Methyl-dimethylaminomethyl-isoamyl-carbinols $C_{17}H_{27}O_2N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)[CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ *(S. 176)*. — Hydrochlorid, Amylstovain. Nadeln (aus Aceton). F: 142° (FOURNEAU, *C.* **1910** II, 1821). D_4^{15}: 1,106 (VELEY, SYMES, *C.* **1911** II, 474). — Physiologische Wirkung: V., S., *C.* **1911** II, 474, 481.

Benzoat des β-Oxy-δ-amino-β-butylens $C_{11}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3):CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Das Pikrat entsteht, wenn man das Pikrat des 6-Methyl-2-phenyl-1.3-oxazins aus 50%igem Alkohol umkrystallisiert (GABRIEL, *A.* **469**, 317). — Pikrat $C_{11}H_{13}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Prismen oder Platten (aus verd. Alkohol). F: 155°.

O-Benzoyl-diacetonamin, β-Benzoyloxy-δ-amino-δ-methyl-β-amylen $C_{13}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3):CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus dem Hydrochlorid des 4.4.6-Trimethyl-2-phenyl-1.3-oxazins beim Erwärmen mit Wasser (GABRIEL, *A.* **409**, 318). — $C_{13}H_{17}O_2N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 169°. Liefert mit Bromwasser Benzoesäure und Bromdiacetonamin (Ergw. Bd. III/IV, S. 455). Bei Einw. basischer Agenzien entsteht Methyl-[β-benzamino-isobutyl]-keton. Einw. von 1 Mol Bariumnitrit in Wasser: G.

β-Oxy-γ-benzoyloxy-propylamin $C_{10}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Kochen von N-[γ-Chlor-β-oxy-propyl]-benzamid mit Wasser (GABRIEL, OHLE, *B.* **50**, 823). — Öl. — $C_{10}H_{13}O_3N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 164,5°.

Dimethyl-[γ-phenoxy-β-benzoyloxy-propyl]-amin $C_{18}H_{21}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. Flüssigkeit. Kp_{15}: 226° (FOURNEAU, *C.* **1910** I, 1134). — $C_{18}H_{21}O_3N + HCl$. Blättchen (aus Aceton). F: 166°.

Dimethyl-[γ-(2-jod-phenoxy)-β-benzoyloxy-propyl]-amin $C_{18}H_{20}O_3NI = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4I) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. — $C_{18}H_{20}O_3NI + HCl$. Nadeln (aus Aceton). F: 169° bis 170° (BRENANS, *Bl.* [4] **13**, 533). Leicht löslich in Alkohol.

Dimethyl-[γ-(4-nitro-phenoxy)-β-benzoyloxy-propyl]-amin $C_{18}H_{20}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. — Hydrochlorid. Hellgelbe Nadeln (aus Methanol). F: 181° (FOURNEAU, *C.* **1910** I, 1134). Schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in heißem Wasser.

Dimethyl-[γ-o-tolyloxy-β-benzoyloxy-propyl]-amin $C_{19}H_{23}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Aceton + Äther oder Alkohol + Äther). F: 138° (BRENANS, *Bl.* [4] **13**, 533).

Dimethyl-[γ-m-tolyloxy-β-benzoyloxy-propyl]-amin $C_{19}H_{23}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. — $C_{19}H_{23}O_3N + HCl$. Tafeln (aus Aceton). F: 138° bis 139° (BRENANS, *Bl.* [4] **13**, 535). Leicht löslich in Wasser.

Dimethyl-[γ-p-tolyloxy-β-benzoyloxy-propyl]-amin $C_{19}H_{23}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 156° (FOURNEAU, *C.* **1910** I, 1134; vgl. POULENC FRÈRES, FOU., D. R. P. 228205; *C.* **1910** II, 1790; *Frdl.* **10**, 1173).

Dimethyl - [γ - (2 - nitro - 4 - methyl - phenoxy) - β - benzoyloxy - propyl] - amin $C_{19}H_{23}O_5N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. Der von BRENANS (*Bl.* [4] **13**, 531) angegebene Schmelzpunkt 179° kommt vermutlich dem Hydrochlorid zu.

Dimethyl-[γ-(2-methoxy-phenoxy)-β-benzoyloxy-propyl]-amin $C_{19}H_{23}O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. — $C_{19}H_{23}O_4N + HCl$. F: 142° (FOURNEAU, *C.* **1910** I, 1134).

Dimethyl - äthyl - [γ - phenoxy - β - benzoyloxy - propyl] - ammoniumhydroxyd $C_{20}H_{27}O_4N = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2(C_2H_5) \cdot OH$. — $C_{20}H_{26}O_3N \cdot Br$. F: 153° (FOURNEAU, *C.* **1910** I, 1134).

Benzoesäure-[β-phenoxy-β'-diäthylamino-isopropylester], Diäthyl-[γ-phenoxy-β-benzoyloxy-propyl]-amin $C_{20}H_{25}O_3N = C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. — $C_{20}H_{25}O_3N + HCl$. F: 107—109° (PYMAN, *Soc.* **111**, 170). Leicht löslich in Wasser. — $C_{20}H_{25}O_3N + HBr$. Krystalle (aus Benzol). F: 114—115°. Löslich in 70 Tln. kaltem Wasser. — Hydrojodid. Krystalle (aus Benzol). F: 112—113°. Fast unlöslich in Wasser. — $C_{20}H_{25}O_3N + HNO_3$. Krystalle (aus Essigester). F: 100—103°. Sehr wenig löslich in Wasser. — Saures Oxalat $C_{20}H_{25}O_3N + C_2H_2O_4$. Krystalle (aus Essigester). F: 112—114°.

α-Benzoyloxy-β-dimethylamino-isobuttersäureäthylester $C_{15}H_{21}O_4N = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 177)*. — $C_{15}H_{21}O_4N + HCl$. Hygroskopische Nadeln (aus Aceton). F: 140—141°; die Schmelzpunktsangabe 155° (FOURNEAU, *Bl.* [4] **5**, 240) beruht auf einem Irrtum (FOURNEAU, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **15**, 25). Leicht löslich in Alkohol, löslich in Aceton. — Pikrat. Blättchen. F: 127°.

α-Benzoyloxy-β-dimethylamino-isobuttersäurepropylester $C_{16}H_{23}O_4N = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. Physiologische Wirkung des salzsauren Salzes: SYMES, VELEY, *C.* **1911** II, 474, 481.

Kupplungsprodukte aus Benzoesäure und Wasserstoffperoxyd.

Benzoylwasserstoffperoxyd, Benzopersäure $C_7H_6O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot OH$ *(S. 178)*. *Darst.* In eine Lösung von 121 g Dibenzoylperoxyd in 1,5 Liter trocknem Toluol läßt man unterhalb —5° unter starkem Rühren eine eiskalte Lösung von 12—15 g Natrium in 500 cm³ absol. Alkohol einfließen, löst das ausgeschiedene Natriumsalz durch Zusatz von 2 Liter Eiswasser, trennt das Toluol ab und äthert die wäßrige Schicht kurz aus. Man kühlt die wäßrige Lösung, die klar und frei von unverändertem Dibenzoylperoxyd sein soll, auf 0° ab, säuert unter Rühren mit einer Lösung von 42 g konz. Schwefelsäure in 400 cm³ Wasser an und extrahiert die abgeschiedene Benzopersäure durch 3maliges Schütteln mit je 250 cm³ Chloroform (Organic Syntheses **8** [New York 1928], S. 30)[1]. — Geschwindigkeit der Zersetzung von Lösungen in Chloroform, Äther und Tetrachlorkohlenstoff bei 25°: PRILESHAJEW, Ж. **42**, 1398; *C.* **1911** I, 1280. Einwirkung auf die photographische Platte: BROOKS, *C.* **1910** I, 720. — Anwendung zur Vulkanisation von Kautschuk: OSTROMYSSLENSKI, Ж. **47**, 1469; *C.* **1916** I, 787.

Acetyl-benzoyl-peroxyd $C_9H_8O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 179)*. Einwirkung auf die photographische Platte: BROOKS, *C.* **1910** I, 720.

Dibenzoylperoxyd, Benzoylperoxyd $C_{14}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 179)*. *Darst.* Man läßt 2 Mol Benzoylchlorid unter intensivem Rühren in eine 5—7%ige Lösung von Natriumperoxyd in Wasser bei 0° eintropfen (PRILESHAJEW, Ж. **42**, 1395; *C.* **1911** I, 1279; vgl. a. NENCKI, ZALESKI, *H.* **27**, 493). — F: 104° (Pr.), 104—105° (VANINO, HERZER, *Ar.* **253**, 428). Löslich in Aceton, Äther, Eisessig, Benzol und Pyridin, schwer löslich in Methanol und Benzin (V., H.). — Verpufft beim Erhitzen im Gemisch mit $KMnO_4$ oder Na_2O_2 unter Feuererscheinung (V., H.). Wird in der Wärme durch Zinkstaub und Eisessig, noch leichter durch Zinnchlorür in alkoh. Lösung zu Benzoesäure reduziert (V., H.). Bei Einw. von Hydroxylamin entweicht Stickstoff, bei Einw. von alkoh. Ammoniak erhält man Stickstoff und Ammoniumbenzoat (V., H.). Benzoylperoxyd ist beständig gegen Fluorwasserstoffsäure; reagiert mit konz. Salzsäure auch beim Erhitzen im Einschlußrohr auf 200° nicht (V., H.; vgl. a. V., *B.* **30**, 2003). Festes Benzoylperoxyd scheidet aus einer wäßr. Lösung von Kaliumbromid bei Zimmertemperatur kein Brom, aus Kaliumjodid nur eine geringe Menge Jod aus; beide Reaktionen verlaufen schnell in Gegenwart von Alkohol oder Aceton in der Wärme

[1] Wie TIFFENEAU und LEVY der Beilstein-Redaktion auf Anfrage mitteilten, sind sowohl in Organic Syntheses als auch in der Original-Publikation von LEVY, LAGRAVE (*Bl.* [4] **37**, 1598), auf die sich die Vorschrift in Organic Syntheses stützt, die Mengenverhältnisse teilweise durch Rechenfehler entstellt. Die obigen Zahlen sind auf Grund der Angaben von LEVY berichtigt.

(V., H.)[1]). Ist gegen salpetrige Säure in der Kälte beständig (V., H.). Beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure tritt keine Reaktion ein, beim Erhitzen auf höhere Temperatur erfolgt Explosion (V., H.). Die Umsetzung mit Alkalilaugen zu Benzoesäure und Sauerstoff erfolgt glatt in warmer alkoh. Lösung (V., H.). Bei schwachem Erwärmen mit Glycerin tritt Aldehydgeruch auf, bei stärkerem Erhitzen erfolgt Explosion (V., H.). Beim Kochen mit wäßr. Chloralhydrat-Lösung entstehen die Zerfallsprodukte der Trichloressigsäure (V., H.). Reagiert nicht beim Kochen mit Ameisensäure, wäßriger oder alkoholischer Oxalsäure- oder Citronensäure-Lösung (V., H.). Benzoylperoxyd liefert beim Erwärmen mit Thioharnstoff in Alkohol Benzoesäure, Schwefel und Cyanamid bezw. Dicyandiamid (V., SCHINNER, *B.* **47**, 700); Schwefel wird ferner aus N.N'-Diphenyl-thioharnstoff (V., SCH.; V., H.), o-Tolyl-thioharnstoff und p-Tolyl-thioharnstoff abgeschieden (V., H.). — Jodometrische Bestimmung von Dibenzoylperoxyd: V., H., *Ar.* **253**, 437; GELISSEN, HERMANS, *B.* **59**, 68. — Anwendung zur Vulkanisation von Kautschuk: OSTROMYSSLENSKI, *Ж.* **47**, 1468, 1889; *C.* **1916 I**, 787, 911. Über Verwendung von Benzoylperoxyd zum Bleichen und Desinfizieren vgl. F. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl. Bd. II [Berlin-Wien 1928], S. 285.

Verbindung $C_{14}H_{10}O_4S_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2S_2$, „Benzoylthiosulfit" *(S. 180)*. Geschwindigkeit der Zersetzung in siedendem Toluol: DENHAM, WOODHOUSE, *Soc.* **103**, 1865.

Kupplungsprodukte aus Benzoesäure und anorganischen Säuren.

Schwefelsäure-benzoesäure-anhydrid, Benzoylschwefelsäure $C_7H_6O_5S = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot SO_3H$. *B.* Man läßt 1 Mol Schwefelsäureanhydrid auf 1 Mol Benzoesäure unter Kühlung einwirken (Fabr. van chem. Prod. Schiedam, D. R. P. 275846; *C.* **1914 II**, 366; *Frdl.* **11**, 1191; vgl. a. OPPENHEIM, *B.* **3**, 736). — Öl. — Gibt mit Wasser Benzoesäure und Schwefelsäure. Beim Erhitzen mit Natriumbenzoat auf 180° entsteht Benzoesäureanhydrid (F. v. ch. Pr. SCH., D. R. P. 286872; *C.* **1915 II**, 931; *Frdl.* **12**, 77).

Salpetrigsäure-benzoesäure-anhydrid, Benzoylnitrit $C_7H_5O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot NO$ *(S. 181)*. *B.* Aus 1 Mol Benzoylchlorid und 2 Mol $AgNO_2$ bei ca. —40° (FERRARIO, *G.* **40 II**, 99). — Explodiert bei Belichtung. Zersetzt sich auch im Vakuum unter Lichtabschluß allmählich unter Bildung von Benzoesäureanhydrid.

S. 181, Z. 16—17 v. o. statt „Benzoesäureanhydrid und salpetrige Säure" lies „Benzoesäure und salpetrige Säure".

Benzoesäurefluorid, Benzoylfluorid $C_7H_5OF = C_6H_5 \cdot COF$ *(S. 181)*. *B.* Bei der Destillation von Natriumbenzoat mit Kaliumfluorsulfonat (TRAUBE, KRAHMER, *B.* **52**, 1296). — Kp: 156°.

Benzoesäurechlorid, Benzoylchlorid $C_7H_5OCl = C_6H_5 \cdot COCl$ *(S. 182)*. *B.* Man erhitzt Benzoesäure mit Phosphortrichlorid und einer geringen Menge Wasser im Autoklaven auf 100° (SCHEUBLE, D. R. P. 251806; *C.* **1912 II**, 1503; *Frdl.* **11**, 70). Entsteht neben anderen Produkten, wenn man Benzamid mit Chlorwasserstoff auf 140° erhitzt oder mit Acetylchlorid kocht (TITHERLEY, HOLDEN, *Soc.* **101**, 1878, 1881). — F: —0,5° (MENSCHUTKIN, *Ж.* **42**, 1311; *C.* **1911 I**, 481). $D_4^{20,0}$: 1,2105; $n_\alpha^{20,0}$: 1,5467; $n_D^{20,0}$: 1,5538; $n_\beta^{20,0}$: 1,5688; $n_\gamma^{20,0}$: 1,5834 (v. AUWERS, SCHMIDT, *B.* **46**, 482). Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *A. ch.* [8] **19**, 44, 50. Magnetische Doppelbrechung: COTTON, MOUTON, *A. ch.* [8] **19**, 175; **28**, 215. — Thermische Analyse der binären Systeme mit $AlCl_3$ und $AlBr_3$ s. S. 95; thermische Analyse der binären Systeme mit $SbCl_3$ (Eutektikum bei —23° und 45 Gew.-% $SbCl_3$) und mit $SbBr_3$ (Eutektikum bei —6° und 32 Gew.-% $SbBr_3$): MENSCHUTKIN, *Ж.* **43**, 1794; *C.* **1912 I**, 806; der binären Systeme mit Benzol (Eutektikum bei —26,8° und 36,4 Gew.-% Benzol), Chlorbenzol (Eutektikum bei —54,2° und 80,7 Gew.-% Chlorbenzol), Nitrobenzol (Eutektikum bei —20,5° und 50 Gew.-% Nitrobenzol), p-Xylol (Eutektikum bei —18,5° und 32,8 Gew.-% p-Xylol), Mesitylen (Eutektikum bei ca. —70° und ca. 80 Gew.-% Mesitylen), Diphenyl (Eutektikum bei —8° und 18,2 Gew.-% Diphenyl) und mit Diphenylmethan (Eutektikum bei —15° und 33,3 Gew.-% Diphenylmethan): M., *Ж.* **45**, 1701; *C.* **1914 I**, 463.

Beim Überleiten von Benzoylchlorid über fein verteiltes Kupfer bei 420—450° erhält man Benzoesäureanhydrid und Chlorwasserstoff, beim Leiten über Bariumchlorid bilden sich Benzoesäureanhydrid und eine geringe Menge Benzol; beim Überleiten über Nickel bei 270°

[1]) Vgl. hierzu nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] die Arbeit von GELISSEN, HERMANS, *B.* **59**, 63.

bis 280° erhält man Spuren von Benzol und Benzoesäureanhydrid; aus Benzoylchlorid und Wasserstoff erhält man bei 270—280° in Gegenwart von Nickel Benzol, Toluol, Diphenyl und Chlorwasserstoff, in Gegenwart von Nickelchlorid Benzol, Diphenyl und Chlorwasserstoff (MAILHE, DE GODON, *Bl.* [4] **19**, 449). Benzoylchlorid gibt bei Reduktion mit Wasserstoff in siedendem Xylol bei Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat oder Nickelpulver Benzaldehyd (ROSENMUND, *B.* **51**, 590). Bei Einw. von 3 Mol Chlor im Licht erhält man 1.2.3.4.5.6-Hexachlor-hexahydrobenzoesäurechlorid und andere Produkte (BORNWATER, HOLLEMAN, *R.* **31**, 239). Geschwindigkeit der Hydrolyse beim Schütteln der äther. Lösung mit Wasser bei 0°: STAUDINGER, ANTHES, *B.* **46**, 1421, 1423. Kinetik der Hydrolyse durch wäßr. Aceton: DUNSTAN, MUSSELL, *Soc.* **99**, 570. Kinetik der Hydrolyse durch $BaBr_2 + 2H_2O$ bei 158°: MENSCHUTKIN, *Ж.* **47**, 1870; *C.* **1916** II, 315. Benzoylchlorid gibt mit Bromwasserstoff bei 100° Benzoylbromid, mit Jodwasserstoff bei Zimmertemperatur Benzoyljodid (STAUDINGER, ANTHES, *B.* **46**, 1423). Benzoylchlorid liefert beim Leiten mit NH_3 über Al_2O_3 bei 490—500° Benzonitril (MAILHE, *Bl.* [4] **23**, 380; *A. ch.* [9] **13**, 211). Bei Umsetzung mit Phosphorwasserstoff entsteht Benzophosphid $C_6H_5 \cdot CO \cdot PH_2$ (S. 136) (EVANS, TILT, *Am.* **44**, 362). Beim Erhitzen mit Kaliumnitrat erhält man Benzoesäureanhydrid (DIELS, OKADA, *B.* **44**, 3335). Kinetik der Reaktionen mit Benzol, Chlorbenzol, Brombenzol, Nitrobenzol, Toluol, Äthylbenzol, o-, m- und p-Xylol, Propylbenzol, Pseudocumol, Mesitylen, Cymol, Isoamylbenzol, Diphenyl, Diphenylmethan und Triphenylmethan in Gegenwart von $SbCl_5$ bei 155°: MENSCHUTKIN, *Ж.* **45**, 1710; *C.* **1914** I, 463; in Gegenwart von $SbBr_5$ bei 136° oder 155°: M., *Ж.* **46**, 259; *C.* **1914** I, 2161; über Kondensation mit Benzol vgl. a. dieses (Ergw. Bd. V, S. 105). Kinetik der Reaktion mit m-Xylol bei Gegenwart von verschiedenen Metallhalogeniden bei 158°: M., *Ж.* **47**, 1870; *C.* **1916** II, 315. Benzoylchlorid gibt mit 1 Mol Cyclohexanon-Natrium in Äther 2-Benzoyloxy-1-benzoyl-cyclohexen-(1) und kleinere Mengen 1-Benzoyl-cyclohexanon-(2); bei Einw. auf 2 Mol Cyclohexanon-Natrium erhält man 1-Benzoyl-cyclohexanon-(2) und eine sehr geringe Menge 2-Benzoyloxy-1-benzoyl-cyclohexen-(1) (BAUER, *A. ch.* [9] **1**, 408). Benzoylchlorid liefert mit 5-Brom-3.4-dimethoxy-benzaldehyd Benzoesäure-[α-chlor-5-brom-3.4-dimethoxy-benzylester] (ADAMS, VOLLWEILER, *Am. Soc.* **40**, 1740). {Beim Schütteln von Benzoylchlorid mit Benzaldehyd und wäßr. KCN-Lösung entsteht Benzoylmandelsäurenitril (FR., DA., *Soc.* **95**, 1404)}; analoge Reaktionen mit anderen Aldehyden und mit Aceton: DAVIS, *Soc.* **97**, 950. Gibt beim Erhitzen mit Acetamid auf 80° Acetonitril, Benzoesäure, Benzoesäureanhydrid und salzsaures Acetamid $2C_2H_5ON + HCl$ (TITHERLEY, HOLDEN, *Soc.* **101**, 1879; T., *Soc.* **79**, 412; PINNER, *B.* **25**, 1435). Gibt mit Benzamid beim Erhitzen auf 95—145° Benzoesäure, Benzonitril und Dibenzamid (TITH., HOLDEN, *Soc.* **101**, 1876).

$C_7H_5OCl + AlCl_3$. Nadeln. F: 93° (MENSCHUTKIN, *Ж.* **42**, 1312; *C.* **1911** I, 481). Bildet ein Eutektikum mit Benzoylchlorid bei —7,5° und 12,7 Gew.-% $AlCl_3$. — $C_7H_5OCl + AlBr_3$. Nadeln. F: 90° (M., *Ж.* **42**, 1314). Bildet je ein Eutektikum mit Benzoylchlorid bei —5° und 22,2 Gew.-% $AlBr_3$ und mit $AlBr_3$ bei ca. 7—8° und ca. 79 Gew.-% $AlBr_3$.

S. 191, Z. 7 v. u. statt „Phenylisocyanat" lies „Phenylisothiocyanat".
S. 192, Z. 10 v. u. statt „178" lies „126".

Benzoesäurebromid, Benzoylbromid $C_7H_5OBr = C_6H_5 \cdot COBr$ *(S. 195)*. *B.* Bei der Einw. von Bromwasserstoff auf Benzoylchlorid bei 100° (STAUDINGER, ANTHES, *B.* **46**, 1423). — Capillaritätskonstante bei 120°: 4,22, bei 169°: 3,66 mm² (DUTOIT, MOJOIU, *J. Chim. phys.* **7**, 182). — Wird beim Erhitzen auf 700° unter 15—25 mm Druck in geringem Maße unter Bildung von Brombenzol zersetzt (ST., A., *B.* **46**, 1425). Geschwindigkeit der Hydrolyse beim Schütteln der äther. Lösung mit Wasser bei 0°: STAUDINGER, ANTHES, *B.* **46**, 1421, 1423. Kinetik der Reaktion mit Benzol bei Gegenwart von $AlBr_3$ unter verschiedenen Bedingungen: OLIVIER, *R.* **37**, 215. {Liefert mit Benzaldehyd [α-Brom-benzyl]-benzoat ... (CL.)}; analoge Reaktionen mit anderen Aldehyden: ADAMS, VOLLWEILER, *Am. Soc.* **40**, 1737. — $C_7H_5OBr + AlBr_3$. Gelbe hygroskopische Krystalle (aus CS_2) (OLIVIER, *R.* **37**, 215).

Benzoesäurejodid, Benzoyljodid $C_7H_5OI = C_6H_5 \cdot COI$ *(S. 195)*. *B.* Bei Einw. von Jodwasserstoff auf Benzoylchlorid bei Zimmertemperatur (STAUDINGER, ANTHES, *B.* **46**, 1423). — Kp_{10}: 109—109,5°. — Färbt sich beim Aufbewahren gelblich bis rotgelb. Ist bei Atmosphärendruck nicht ohne Zersetzung destillierbar. Zerfällt bei 500° unter 15—25 mm Druck in Jodbenzol, Kohlenoxyd, Jod und andere Produkte. Zersetzt sich bei Einw. von Wasser schneller als Benzoylbromid und Benzoylchlorid. Gibt bei der Einw. von trocknem Chlorwasserstoff geringe Mengen Benzoylchlorid. Setzt sich beim Schütteln mit Quecksilber bei Zimmertemperatur sehr langsam, schneller bei 120—130° um unter Bildung von Harzen und einer geringen Menge einer bei 40° schmelzenden Substanz. Bei Einw. von Quecksilber in Äther erhält man Benzoesäureäthylester und Äthyljodid. Liefert mit Benzaldehyd in Petroläther Benzoesäure-[α-jod-benzylester].

Kupplungsprodukte aus Benzoesäure und Ammoniak.

a) Benzamid.

Benzoesäureamid, Benzamid $C_7H_7ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 195).* *B.* {Beim Erwärmen von Benzonitril mit einer alkal. Wasserstoffsuperoxyd-Lösung .... *J. pr.* [2] **52**, 431}; McMaster, Langreck, *Am. Soc.* **39**, 104). Zur Bildung aus Benzoesäureäthylester und Ammoniak bei 200° vgl. Reid, *Am.* **45**, 511. — Die stabile Form schmilzt bei 128° (McM., L.; Müller, *Ph. Ch.* **86**, 228), die instabile bei 115° (Mü.). Krystallisationsgeschwindigkeit der stabilen und der labilen Form und Geschwindigkeit der Umwandlung der labilen in die stabile Form: Mü. D; zwischen 130° (1,0792) und 170° (1,0489): Turner, Merry, *Soc.* **97**, 2076. Oberflächenspannung zwischen 130° (38,06) und 170° (35,23 dyn/cm): Tu., Me. Magnetische Susceptibilität: Pascal, *Bl.* [4] **11**, 114; *A. ch.* [8] **25**, 354. — 1 l Wasser löst bei 23,7° 12,78 g Benzamid (Schryver, *Pr. Roy. Soc.* [B] **83**, 123; *C.* **1911** I, 1298). Löslichkeit in einigen Salzlösungen: Schr. Löslich in Trichloräthylen (Gowing-Scopes, *Analyst* **35**, 240). Löslichkeit in wasserfreiem und wasserhaltigem, 50%igem Pyridin bei 20—25°: Dehn, *Am. Soc.* **39**, 1400. Verteilung zwischen Wasser und Paraffinöl: v. Knaffl-Lenz, *Ar. Pth.* **84**, 83. Thermische Analyse des Systems mit Phenol [Bildung einer unbeständigen Additionsverbindung mit 2 Mol Phenol(?)]: Kremann, Wenzing, *M.* **38**, 482, 498. Thermische Analyse der binären Systeme mit p-Nitro-phenol, Resorcin, Hydrochinon und Pyrogallol s. bei den Additionsverbindungen| (S. 97). Thermische Analyse der binären Systeme mit o-Nitro-phenol (Eutektikum bei 41,8° und ca. 5 Gew.-% Benzamid), m-Nitro-phenol (Bildung einer unbeständigen Additionsverbindung?), α-Naphthol (Eutektikum bei 38,3° und 41 Gew.-% Benzamid), β-Naphthol (Eutektikum bei 54,3° und ca. 40 Gew.-% Benzamid), Brenzcatechin (Eutektikum bei 38,0° und 49,5 Gew.-% Benzamid): Kremann, Auer, *M.* **39**, 462, 489. Thermische Analyse der binären Systeme mit o-, m- und p-Oxy-benzoesäure: Kr., Au., *M.* **39**, 470, 472, 474; mit p-Nitroso-dimethylanilin: Kr., Wlk, *M.* **40**, 75. Dichte und Viscosität von Lösungen in Pyridin bei 25°: Dunstan, Mussell, *Soc.* **97**, 1939. Oberflächenspannung wäßr. Lösungen: v. Knaffl-Lenz, *Ar. Pth.* **84**, 71; vgl. Winterstein, *Bio. Z.* **100**, 83. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Benzamid-Lösungen zwischen 0° und 40°: Oliveri-Mandalà, *G.* **46** I, 306. Elektrolytische Dissoziationskonstante bei 20°: ca. $1{,}2 \times 10^{-7}$ (Ol.-Ma.).

Über die Bildung von Benzonitril und Wasser beim Erhitzen von Benzamid mit verschiedenen Katalysatoren auf 250° bezw. 425° vgl. Boehner, Andrews, *Am. Soc.* **38**, 2504; B., Ward, *Am. Soc.* **38**, 2506. Beim Einleiten von Chlor in die wäßr. Suspension von Benzamid erhält man N-Chlor-benzamid (Datta, Ghosh, *Am. Soc.* **35**, 1044). {Natriumbenzamid liefert in äther. Suspension mit Jod eine unbeständige Additionsverbindung (Curtius, *B.* **23**, 3040)}, der nach Moore, Thomas (*Am. Soc.* **36**, 1931) die Formel $3C_7H_7ON + NaI + 2I$ (s. u.) zukommt. Gleichgewicht des Systems $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot NH_4 \rightleftharpoons C_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2 + H_2O$ bei 200° bis 220°: Reid, *Am.* **44**, 76. Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Barytwasser: R., *Am.* **45**, 328. Bei der Einw. von trocknem Chlorwasserstoff auf Benzamid bei 140° entstehen neben Benzamidhydrochlorid und Ammoniumchlorid Benzoylchlorid, Dibenzamid und Benzonitril (Titherley, Holden, *Soc.* **101**, 1878). — Benzamid gibt beim Erwärmen mit Äthyljodid in Gegenwart von Cuprooxyd, Bleioxyd oder wasserfreiem Kaliumcarbonat Benziminoäthyläther (Matsui, *C.* **1911** I, 981). Liefert beim Erhitzen mit Benzotrichlorid auf 140° hauptsächlich Benzonitril und Benzoylchlorid sowie geringe Mengen Dibenzamid und Benzoesäure (Ti., Ho., *Soc.* **101**, 1885). Gibt bei mehrtägigem Erhitzen mit Alkoholen auf 220—230° als Hauptprodukt die entsprechenden N-Alkyl-benzamide unter gleichzeitiger Bildung der entsprechenden Benzoesäureester und Amine (R., *Am.* **45**, 39). Kondensiert sich mit Acetophenon bei 275° in geringer Menge zu 2.4.6-Triphenyl-pyridin (Pictet, Stehelin, *C. r.* **162**, 877; *C.* **1916** II, 492). Beim Umsetzen von Benzamid mit Acetylchlorid in Äther erhält man N-Acetyl-benzamid-hydrochlorid (Dehn, *Am. Soc.* **34**, 1403). Bei längerem Kochen von Benzamid mit Acetylchlorid erhält man N-Acetyl-benzamid und kleinere Mengen Benzoesäure und Benzoylchlorid (Ti., Ho., *Soc.* **101**, 1881). Beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auf ca. 140° entstehen Benzonitril, Benzoesäure und wenig Dibenzamid (Ti., Ho., *Soc.* **101**, 1876), bei 95° ist Dibenzamid das Hauptprodukt (Ti., Ho., *Soc.* **101**, 1876). Kinetik der Reaktion mit Benzoesäureanhydrid (Bildung von Benzonitril und Benzoesäure) bei 98° und 123°: Kremann, Wenzing, *M.* **38**, 445. Benzamid gibt beim Kochen mit Oxalylchlorid in Benzol-Lösung N.N'-Dibenzoyl-harnstoff (Bornwater, *R.* **31**, 120; *C.* **1911** II, 441). Benzamid liefert bei Einw. von N-Chlor-urethan N-Chlor-benzamid (Datta, Gupta, *Am. Soc.* **36**, 388). — Über die narkotische Wirkung und Giftwirkung von Benzamid vgl. E. Rohde in A. Heffter, Handbuch der experimentellen Pharmakologie Bd. I [Berlin 1923], S. 1085; vgl. ferner v. Knaffl-Lenz, *Ar. Pth.* **84**, 84; Unger, *Bio. Z.* **89**, 238.

Metallderivate und additionelle Verbindungen von Benzamid. $2C_7H_7ON + HI + 2I$. Grünschwarz schimmernde Blättchen (aus Äther + Tetrachlorkohlenstoff) (Moore, Thomas, *Am. Soc.* **36**, 1933). — $3C_7H_7ON + NaI + 2I$. *B.* Aus Benzamid und Jod in Natronlauge oder

beim Behandeln von Natriumbenzamid mit Jod in Äther (M., Th., *Am. Soc.* **36**, 1931). Grüne, haarförmige Krystalle (aus Äther + Benzol). — $3C_7H_7ON + KI + 2I$. Grüne, haarförmige Krystalle (aus Äther + Benzol). F: 128—130° (M., Th.). — $6C_7H_7ON + BaI_2 + 2I_2$. Schokoladenbraune, stahlblau schimmernde Blättchen und Nadeln (aus Äther + Benzol). Zersetzt sich leicht (M., Th.). — $8C_7H_7ON + CuI + 3I_2$(?). Kupferfarbene Nadeln. F: ca. 90° (M., Th.). — $(3C_7H_7ON + KI + 2I)_6 + PbI_2$. Graugrüne, haarförmige Krystalle (aus jodhaltigem Äther + Benzol) (M., Th.). — $2C_7H_7ON + SnCl_4$. *B.* Aus Benzamid und Zinntetrachlorid in heißem Benzol (Pfeiffer, *A.* **376**, 308). Blättchen oder Nadeln (aus Benzol). F: ca. 227°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol, Chloroform, Äther und Ligroin. Wird durch Wasser zersetzt. — Verbindung mit p-Nitro-phenol $C_7H_7ON + C_6H_5O_3N$ (thermische Analyse). F: 97,2°; bildet Eutektika mit p-Nitro-phenol bei 81,6° und 26 Gew.-% Benzamid, mit Benzamid bei 90,3° und 64 Gew.-% Benzamid (Kremann, Auer, *M.* **39**, 462). — Verbindung mit Resorcin $C_7H_7ON + C_6H_6O_2$ (thermische Analyse). F: 88,1°—88,2°; bildet Eutektika mit Resorcin bei 76,2° und 32,5 Gew.-% Benzamid, mit Benzamid bei 80,5° und 66 Gew.-% Benzamid (Kr., Au., *M.* **39**, 485). — Verbindung mit Hydrochinon $2C_7H_7ON + C_6H_6O_2$ (thermische Analyse). F: 103,8—103,9°; bildet Eutektika mit Hydrochinon bei 100° und 56 Gew.-% Benzamid, mit Benzamid bei 101,1° und 77 Gew.-% Benzamid (Kr., Au., *M.* **39**, 485). — Verbindung mit Pyrogallol $C_7H_7ON + C_6H_6O_3$ (thermische Analyse). F: 83°; bildet Eutektika mit Benzamid bei 76° und 37,5 Gew.-% Pyrogallol, mit Pyrogallol bei 78° und 63,5 Gew.-% Pyrogallol (Kr., Zechner, *M.* **39**, 801). — Silberbenzamid AgC_7H_6ON *(S. 201)*. Absorbiert bei +10° und bei —18° 1 Mol Ammoniak (Bruni, Levi, *G.* **46** II, 241).

b) Kupplungsprodukte vom Typus $C_6H_5 \cdot CO \cdot NHR$ bezw. $C_6H_5 \cdot CO \cdot NRR'$ aus Benzamid und Oxy-Verbindungen.

N-Methyl-benzamid $C_8H_9ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ *(S. 201)*. *B.* Bei 69-stdg. Erhitzen von Benzamid mit Methanol auf ca. 220° (Reid, *Am.* **45**, 43). — Wird beim Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure in Benzoesäure und Methylamin gespalten (Meyer, Steiner, *M.* **35**, 160).

N.N-Dimethyl-benzamid $C_9H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$ *(S. 201)*. *B.* Aus Benzoylchlorid und Dimethylamin in Gegenwart von Natronlauge (Staudinger, Kon, *A.* **384**, 114). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff + Petroläther). F: 43°. — Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenylketen-Chinolin bei 131°: St., K.

N-Äthyl-benzamid $C_9H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$ *(S. 202)*. *B.* Bei langem Erhitzen von Benzamid mit absol. Alkohol auf ca. 228° (Reid, *Am.* **45**, 43). Bei der Einw. von N-Äthylcarbamidsäureazid auf Phenylmagnesiumbromid in Äther (Oliveri-Mandalà, *G.* **44** I, 669). — F: 70° (O.-M.), 69° (R.).

N-[β-Azido-äthyl]-benzamid $C_9H_{10}ON_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N_3$. *B.* Aus Benzoylchlorid und β-Azido-äthylamin in Gegenwart von Natronlauge (Forster, Newman, *Soc.* **99**, 1279). — Öl. — Wird beim Erhitzen mit 30%iger Natronlauge langsam verseift. Zersetzt sich heftig bei Einw. von konz. Schwefelsäure.

N-Propyl-benzamid $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 203)*. *B.* Bei langem Erhitzen von Benzamid mit Propylalkohol auf ca. 220° (Reid, *Am.* **45**, 44).

N-sek.-Butyl-benzamid $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$.

a) Rechtsdrehende Form. *B.* Aus d-sek.-Butylamin und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (Pope, Gibson, *Soc.* **101**, 1706). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 92°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Essigester. $[\alpha]_D^{20}$: +30,7° (in Alkohol; c = 1).

b) Inaktive Form. *B.* Aus dl-sek.-Butylamin und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (Pope, Gibson, *Soc.* **101**, 1703). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 75—76°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther und Essigester.

N-Isobutyl-benzamid $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 203)*. *B.* Bei langem Erhitzen von Benzamid mit Isobutylalkohol auf ca. 230° (Reid, *Am.* **45**, 45).

N-tert.-Butyl-benzamid $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus Benzoylchlorid und tert.-Butylamin in Äther (Schroeter, *B.* **44**, 1205; Brander, *R.* **37**, 77). — Nadeln (aus Äther + Benzol). F: 135,5° (Sch.), 136,5° (B.). Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Äther und Benzol, schwer in Ligroin, sehr wenig in Wasser (B.). — Gibt bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad tert.-Butylchlorid und Benzonitril (Sch.).

N-n-Amyl-benzamid $C_{12}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von N-[ε-Jod-n-amyl]-benzamid in Eisessig + konz. Salzsäure mit Zinkstaub (v. Braun, Sobecki, *B.* **43**, 3596). — Öl. Kp_{15}: 208—210°. — Liefert bei der Destillation mit Phosphorpentachlorid (bezw. -bromid) Benzonitril und n-Amylchlorid (bezw. -bromid).

N-[ε-Chlor-n-amyl]-benzamid $C_{12}H_{16}ONCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_2Cl$ *(S. 203)*. Wird beim Kochen mit wasserfreiem Hydrazin unter Bildung von Benzhydrazid und Piperidin gespalten (DARAPSKY, SPANNAGEL, *J. pr.* [2] **92**, 296). Gibt beim Erwärmen mit Benzol und Aluminiumchlorid Benzoyl-[ε-phenyl-n-amylamin] (v. BRAUN, *B.* **43**, 2848; MERCK, D. R. P. 238959; *C.* 1911 II, 1284; *Frdl.* 10, 1313).

N-[ε-Jod-n-amyl]-benzamid $C_{12}H_{16}ONI = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2I$ *(S. 204)*. Die Lösung in Eisessig + konz. Salzsäure liefert beim Behandeln mit Zinkstaub N-n-Amyl-benzamid (v. BRAUN, SOBECKI, *B.* **43**, 3596).

N-Isoamyl-benzamid $C_{12}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isoamylamin und Benzoylchlorid in Äther (DEHN, BALL, *Am. Soc.* **36**, 2096). — Kp: 310—315°. — $C_{12}H_{17}ON + HCl$. Blättchen. Sintert bei 160°, F: 201°.

Triisoamyl-benzoyl-ammoniumhydroxyd $C_{22}H_{39}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(C_5H_{11})_3 \cdot OH$. — **Chlorid** $C_{22}H_{38}ONCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(C_5H_{11})_3 \cdot Cl$. *B.* Aus Triisoamylamin und Benzoylchlorid in Äther (DEHN, BALL, *Am. Soc.* **36**, 2100). Nadeln. F: 117°.

N-Isohexyl-benzamid $C_{13}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isohexylamin und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (CLARKE, *Soc.* **103**, 1699). — Flüssigkeit. Kp_{12}: 198°. — Gibt bei der Destillation mit Phosphorpentachlorid Benzonitril und 5-Chlor-2-methyl-pentan.

N-[η-Chlor-n-heptyl]-benzamid $C_{14}H_{20}ONCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_2Cl$ *(S. 204)*. *B.* (Durch Destillation .... *B.* **38**, 2347); v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* **46**, 231).

N-[ϑ-Chlor-n-octyl]-benzamid $C_{15}H_{22}ONCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_2Cl$. *B.* Man schmilzt N.N'-Dibenzoyl-oktamethylendiamin mit 2 Mol Phosphorpentachlorid, destilliert das Reaktionsprodukt bei ca. 0,1 mm Druck und behandelt das Destillat mit Wasser; Reinigung über die Calciumchlorid-Doppelverbindung (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* **46**, 230). — Blättchen (aus Äther + Petroläther). F: 65°. Leicht löslich in Alkohol. — Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° 8-Chlor-1-amino-octan.

N-n-Nonyl-benzamid $C_{16}H_{25}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. *B.* Durch Benzoylieren von prim.-n-Nonylamin (v. BRAUN, SOBECKI, *B.* **44**, 1470). — F: 49°. Leicht löslich in Alkohol. — Liefert bei der Destillation mit PBr_5 Benzonitril und 1-Brom-nonan.

N-[ι-Chlor-n-nonyl]-benzamid $C_{16}H_{24}ONCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_2Cl$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erwärmen von N.N'-Dibenzoyl-enneamethylendiamin mit Phosphorpentachlorid, Destillieren des Reaktionsproduktes unter vermindertem Druck und Behandeln des Destillats mit Wasser (v. BRAUN, DANZIGER, *B.* **45**, 1972). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 75°. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150° 9-Chlor-1-amino-nonan.

N-[λ-Chlor-n-undecyl]-benzamid $C_{18}H_{28}ONCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_9 \cdot CH_2Cl$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erwärmen von N.N'-Dibenzoyl-undekamethylendiamin mit Phosphorpentachlorid, Destillieren des Reaktionsgemisches unter vermindertem Druck und Behandeln des Destillats mit Wasser (v. BRAUN, DANZIGER, *B.* **45**, 1976). — Krystalle (aus Äther + Ligroin oder aus verd. Alkohol). F: 64—66°.

N-[μ-Chlor-n-dodecyl]-benzamid $C_{19}H_{30}ONCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_2Cl$. *B.* Man schmilzt N.N'-Dibenzoyl-dodekamethylendiamin mit Phosphorpentachlorid, destilliert das Reaktionsprodukt unter ca. 0,1 mm Druck und behandelt das Destillat mit Wasser (v. BRAUN, SOBECKI, *B.* **44**, 1474; v. BR., DEUTSCH, *B.* **46**, 231). — Blätter (aus Äther + Ligroin). F: 66° (v. BR., S.).

N-n-Pentadecyl-benzamid $C_{22}H_{37}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{13} \cdot CH_3$ *(S. 204)*. Liefert bei der Destillation mit Phosphorpentachlorid unter Atmosphärendruck Benzonitril und 1-Chlor-pentadecan (v. BRAUN, SOBECKI, *B.* **44**, 1471).

N-n-Heptadecyl-benzamid $C_{24}H_{41}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH_3$ *(S. 204)*. Gibt bei der Destillation mit Phosphorpentachlorid unter gewöhnlichem Druck Benzonitril und 1-Chlor-heptadecan (v. BRAUN, SOBECKI, *B.* **44**, 1473).

N-[δ-Pentenyl]-benzamid, 5-Benzamino-penten-(1) $C_{12}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH_2$. *B.* Bei der Destillation von Trimethyl-[ε-benzamino-n-amyl]-ammoniumhydroxyd unter vermindertem Druck, neben anderen Produkten (v. BRAUN, *B.* **43**, 2869; *A.* **382**, 40). Beim Behandeln von [δ-Pentenyl]-amin mit Benzoylchlorid und Alkali (v. BR., *A.* **382**, 43). — Flüssigkeit. Kp_{12}: 195° (v. BR., *B.* **43**, 2869); Kp_{18}: 200—205° (v. BR., *A.* **382**, 43). Unlöslich in verd. Säuren (v. BR., *B.* **43**, 2869). — Liefert mit konz. Salzsäure bei 70° ein Öl [N-(δ-Chlor-n-amyl)-benzamid(?)], bei 150—160° δ-Chlor-n-amylamin (v. BR., *B.* **43**, 2869).

N-Methyl-N-[δ-pentenyl]-benzamid $C_{13}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$. *B.* Durch Benzoylieren von Methyl-[δ-pentenyl]-amin (v. BRAUN, KÖHLER, *B.* **51**, 91). — Dickes Öl. Kp_7: 164—167°. — Verhalten bei der Destillation mit Phosphorpentachlorid oder -bromid: v. BR., K.

N-[β-Oxy-äthyl]-benzamid, β-Benzamino-äthylalkohol $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ *(S. 205)*. *B.* Man dampft das Hydrobromid des β-Benzoyloxy-äthylamins mit 1 Mol verd. Natronlauge ein (GABRIEL, *A.* **409**, 326). Man kocht O.N-Dibenzoyl-β-amino-äthylalkohol mit der berechneten Menge Kaliumhydroxyd in Alkohol (FRÄNKEL, CORNELIUS, *B.* **51**, 1657). — Nadeln. F: 66—67° (F., C.), 64° (G.). Schmeckt bitter (F., C.).

N-[β-Methylmercapto-äthyl]-benzamid, Methyl-[β-benzamino-äthyl]-sulfid $C_{10}H_{13}ONS = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von β-Methylmercapto-äthylamin mit Benzoylchlorid und Alkali (SCHNEIDER, *A.* **386**, 338). — Mikroskopische Blättchen (aus Essigester + Petroläther). F: 57°.

N-[β-Methylsulfon-äthyl]-benzamid, Methyl-[β-benzamino-äthyl]-sulfon $C_{10}H_{13}O_3NS = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von β-[Methylsulfon]-äthylamin mit Benzoylchlorid und Alkali (SCHNEIDER, *A.* **386**, 345). — Nadeln (aus Wasser). F: 134°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther.

N-[β-Äthylmercapto-äthyl]-benzamid, β-Benzamino-diäthylsulfid $C_{11}H_{15}ONS = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von β-Amino-diäthylsulfid mit Benzoylchlorid und Alkali (SCHNEIDER, *A.* **386**, 340). — Öl. Kp_{40}: 221—222° (leichte Zersetzung).

N-[β-Äthylsulfon-äthyl]-benzamid, β-Benzamino-diäthylsulfon $C_{11}H_{15}O_3NS = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von β-Amino-diäthylsulfon mit Benzoylchlorid und Alkali (SCHNEIDER, *A.* **386**, 348). — Blättchen (aus Wasser). F: 86°.

N-[β-Oxy-propyl]-benzamid, β-Benzamino-isopropylalkohol $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ *(S. 206)*. F: 94—95° (GABRIEL, *A.* **409**, 326).

N-[γ-Chlor-β-oxy-propyl]-benzamid, β'-Chlor-β-benzamino-isopropylalkohol $C_{10}H_{12}O_2NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$. *B.* Man schüttelt eine wäßr. Lösung von salzsaurem 3-Chlor-1-amino-propanol-(2) mit Benzoylchlorid und Kaliumbicarbonat (GABRIEL, OHLE, *B.* **50**, 823). — Blättchen (aus Essigester). F: 103°. — Gibt beim Kochen mit Wasser salzsaures β-Oxy-γ-benzoyloxy-propylamin. Beim Kochen mit 20%iger Kalilauge entsteht 5-Oxy-2-phenyl-dihydro-1.3-oxazin (Syst. No. 4222).

N-[γ-Oxy-propyl]-benzamid, γ-Benzamino-propylalkohol $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Man dampft das Hydrobromid des γ-Benzoyloxy-propyl-amins mit 1 Mol verd. Natronlauge ein (GABRIEL, *A.* **409**, 327). — Nädelchen (aus Essigester). F: 60—60,5°.

N-[γ-Methylsulfon-propyl]-benzamid, Methyl-[γ-benzamino-propyl]-sulfon $C_{11}H_{15}O_3NS = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln von γ-Methylsulfon-propylamin mit Benzoylchlorid und Natronlauge (SCHNEIDER, *A.* **375**, 231). — Nädelchen (aus Wasser). F: 102°. Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Chloroform, ziemlich schwer in Äther.

1-Isobutyloxy-2-benzamino-butan, [β-Benzamino-butyl]-isobutyl-äther $C_{15}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Schütteln von 1-Isobutyloxy-2-amino-butan mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (BLAISE, PICARD, *A. ch.* [8] **26**, 272). — F: 40°. Kp_{12}: 206°.

N-[δ-Benzoyloxy-butyl]-benzamid, O.N-Dibenzoyl-δ-amino-butylalkohol $C_{18}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 206)*. Die reine Verbindung schmilzt bei 75° (v. BRAUN, SOBECKI, *B.* **44**, 2530).

N-[β.β'-Dioxy-isopropyl]-benzamid, β-Benzamino-trimethylenglykol $C_{10}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot OH)_2$. *B.* Durch Schütteln einer wäßr. Lösung von β-Amino-trimethylenglykol mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Natriumbicarbonat (SCHMIDT, WILKENDORF, *B.* **52**, 398). — Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 131°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in heißem Essigester, sehr schwer in Äther. Die wäßr. Lösung schmeckt bitter.

N-[β.β'-Dibenzoyloxy-isopropyl]-benzamid, O.O.N-Tribenzoyl-β-amino-trimethylenglykol $C_{24}H_{21}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von β-Benzamino-trimethylenglykol mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Chinolin (SCHMIDT, WILKENDORF, *B.* **52**, 399). — Krystalle (aus Essigester). F: 136°.

c) Kupplungsprodukte aus Benzamid und Oxo-Verbindungen bezw. Oxy-oxo-Verbindungen.

Methylen-bis-benzamid, Bis-benzamino-methan, Hipparaffin $C_{15}H_{14}O_2N_2$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 208)*. *B.* Durch Behandeln von Methylendiamin mit Benzoylchlorid und Alkali (KNUDSEN, *B.* 47, 2699; vgl. EINHORN, MAUERMAYER, *A.* 343, 309; CURTIUS, *J. pr.* [2] 87, 534). — F: 220° (K.; EI., M.), 218° (C.).

N-Benzaminomethyl-carbamidsäuremethylester, N-Hippenyl-carbamidsäuremethylester $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 208)*. *B.* Beim Eindunsten einer Lösung von Hippenylisocyanat (S. 101) in Methanol (CURTIUS, *J. pr.* [2] 87, 520).

N-Benzaminomethyl-carbamidsäureäthylester, N-Hippenyl-carbamidsäureäthylester $C_{11}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 208)*. *B.* Beim Auflösen von Hippenylisocyanat in Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] 87, 520). — Nadeln. F: 162°. — Beim Destillieren, auch unter stark vermindertem Druck, tritt rasch vollständige Zersetzung ein.

N.N'-Bis-benzaminomethyl-harnstoff, Dihippenylharnstoff $C_{17}H_{18}O_3N_4$ = $(C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH)_2CO$ *(S. 209)*. *B.* Beim Kochen von Hippenylisocyanat mit Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] 87, 520). — F: 246°. Unlöslich in Benzol, sehr wenig löslich in Alkohol und Wasser.

Hippenylureidoessigsäure-äthylester $C_{13}H_{17}O_4N_3$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Hippenylisocyanat (S. 101) mit Glycinäthylester in Benzol (CURTIUS, *J. pr.* [2] 94, 93). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unscharf zwischen 149° und 155°. Löslich in Chloroform und heißem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr wenig löslich in Äther und Benzol.

Hippenylureidoessigsäure-hydrazid $C_{11}H_{15}O_3N_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von Hippenylureidoessigsäureäthylester mit Hydrazinhydrat in Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] 94, 94). — Nädelchen (aus 50%igem Alkohol). F: 206° bis 207°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, sehr wenig in absol. Alkohol, Äther und Benzol. — Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 120° in Benzoesäure, Formaldehyd, Glykokoll, Hydrazin, Ammoniak und Kohlendioxyd.

Hippenylureidoessigsäure-benzalhydrazid $C_{18}H_{19}O_3N_5$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Man schüttelt Hippenylureidoessigsäurehydrazid mit Benzaldehyd in warmem Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] 94, 96). — Krystalle (aus Alkohol). F: 236°. Sehr wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther.

Hippenylureidoessigsäure-azid $C_{11}H_{12}O_3N_6$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Beim Behandeln von Hippenylureidoessigsäurehydrazid in verd. Salzsäure mit Natriumnitrit (CURTIUS, *J. pr.* [2] 94, 96). — Wurde nicht rein erhalten.

Hippenylureidobernsteinsäure $C_{13}H_{15}O_6N_3$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man verseift Hippenylureidobernsteinsäurediäthylester mit Barytwasser auf dem Wasserbad (CURTIUS, *J. pr.* [2] 94, 100). — Krystalle (aus Wasser). F: 159°. Löslich in heißem Wasser und Alkohol, sehr wenig löslich in Äther und Benzol. Löslich in Sodalösung. — $(NH_4)_2C_{13}H_{13}O_6N_3$. Weißes Pulver. F: 186° (Zers.). Unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol, leicht löslich in Wasser. Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine gelbe Fällung, mit Bariumnitrat, Cadmiumsulfat, Mercurinitrat, Aluminiumsulfat und Bleinitrat weiße Niederschläge. — $CuC_{13}H_{13}O_6N_3$. Hellgrünes Pulver. Löslich in Wasser. Aus der wäßr. Lösung scheiden sich bei Zusatz von Alkohol blaue Rhomboeder ab, die beim Trocknen zu einem grünen Pulver zerfallen.

Hippenylureidobernsteinsäure-dimethylester $C_{15}H_{19}O_6N_3$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Hippenylisocyanat (S. 101) und l-Asparaginsäuredimethylester (CURTIUS, *J. pr.* [2] 94, 97). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 153°. Leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Chloroform, unlöslich in Äther und Benzol. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 120° Benzoesäure, Asparaginsäure, Ammoniak und Kohlendioxyd.

Hippenylureidobernsteinsäure-diäthylester $C_{17}H_{23}O_6N_3$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Schmelzen von Hippenylisocyanat (S. 101) mit l-Asparaginsäurediäthylester (CURTIUS, *J. pr.* [2] 94, 98). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 150°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther und Benzol.

Hippenylureidobernsteinsäure-dihydrazid $C_{13}H_{19}O_4N_7$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO \cdot NH \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von Hippenylureidobernsteinsäure-diäthylester mit Hydrazinhydrat in Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] 94, 102). — Mikrokrystalline Kugeln. F: 102°. Unlöslich in Alkohol; quillt beim Kochen mit Alkohol zu einer gelatinösen Masse auf. Unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform, etwas löslich

in warmem Wasser. Reduziert FEHLINGsche Lösung in der Wärme, ammoniakalische Silberlösung in der Kälte. Liefert bei längerem Kochen mit Wasser die Verbindung $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot HC \cdot CO$ / $H_2C \cdot CO$ > $N \cdot NH_2$ (isoliert als Benzalverbindung, Syst. No. 3427). Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 135° Benzoesäure, Hydrazin, Ammoniak und Kohlendioxyd.

Hippenylureidobernsteinsäure-bis-isopropylidenhydrazid $C_{19}H_{27}O_4N_7 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH[CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Hippenylureidobernsteinsäure-dihydrazid mit Aceton (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 104). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 194°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol; unlöslich in Äther und Benzol.

Hippenylureidobernsteinsäure-bis-benzalhydrazid $C_{27}H_{27}O_4N_7 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln einer wäßr. Lösung von Hippenylureidobernsteinsäure-dihydrazid mit Benzaldehyd (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 103). — Krystallpulver. F: 212°. Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Chloroform. Quillt beim Kochen mit Alkohol auf, ohne sich zu lösen.

Hippenylureidobernsteinsäure-bis-salicylalhydrazid $C_{27}H_{27}O_6N_7 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus Hippenylureidobernsteinsäure-dihydrazid und Salicylaldehyd in Gegenwart von verd. Salzsäure (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 104). — Weißes Pulver. Wird bei 200° gelb; F: 206°. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther.

Hippenylureidobernsteinsäure-diazid $C_{13}H_{13}O_4N_9 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO \cdot N_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Beim Behandeln von Hippenylureidobernsteinsäure-dihydrazid in verd. Salzsäure mit Natriumnitrit (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 107). — Wurde nicht rein erhalten. Weiße Flocken (aus Chloroform + Petroläther). Unlöslich in Wasser, Äther und Benzol, leicht löslich in Alkohol und Chloroform. Leicht löslich in Alkali. — Zersetzt sich beim Aufbewahren.

Hippenylureido-äthylendiurethan $C_{17}H_{25}O_6N_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Auflösen von Hippenylureido-äthylendiisocyanat in heißem Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 110). Beim Kochen einer Chloroform-Lösung von Hippenylureidobernsteinsäurediazid mit Alkohol (C., *J. pr.* [2] **94**, 109). — Weißes Pulver. F: 172°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Benzol, unlöslich in Äther.

Hippenylureido-äthylendiisocyanat $C_{13}H_{13}O_4N_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(N:CO) \cdot CH_2 \cdot N:CO$. *B.* Beim Kochen von Hippenylureidobernsteinsäurediazid mit Chloroform (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 108). — Weißes Pulver (aus Chloroform). F: 192°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther und Petroläther. Reaktion mit l-Asparaginsäurediäthylester: C., *J. pr.* [2] **94**, 113.

Benzaminomethyl-isocyanat, Hippenylisocyanat $C_9H_8O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot N:CO$ *(S. 209)*. Mol.-Gew.-Bestimmung in Benzol: C., *J. pr.* [2] **87**, 519. — *B.* Aus Hippursäureazid beim Erhitzen in trocknem Benzol, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff (C., *J. pr.* [2] **87**, 519). — Tafeln. F: 96—98° (je nach der Schnelligkeit des Erhitzens) (C.). — Gibt mit Methanol bezw. Alkohol Hippenyl-carbamidsäuremethyl- bezw. -äthylester (S. 100) (C., *J. pr.* [2] **87**, 520). Spaltet beim Kochen mit Wasser CO_2 ab unter Bildung von Dihippenylharnstoff (S. 100) (C., *J. pr.* [2] **87**, 520). Liefert mit Benzamid beim Schmelzen oder beim Erwärmen in Xylol N-Benzaminomethyl-N'-benzoyl-harnstoff (C., *J. pr.* [2] **87**, 525). Hippenylisocyanat gibt mit Glycinäthylester in Benzol Hippenylureidoessigsäureäthylester (S. 100); reagiert analog mit l-Asparaginsäuredimethyl- oder -diäthylester (C., *J. pr.* [2] **94**, 93, 97, 98). Beim Kochen mit salzsaurem Glycinester oder l-Asparaginsäureester in Benzol erhält man Krystalle vom Schmelzpunkt 215° (aus Alkohol; unlöslich in Wasser, Äther und Benzol) (C., *J. pr.* [2] **94**, 99). — $C_9H_8O_2N_2 + HCl$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Benzol-Lösung von Hippenylisocyanat (C., *J. pr.* [2] **87**, 521). Nädelchen. Sintert bei 130°; schmilzt unter Abspaltung von HCl bei 174°. Leicht löslich in Wasser. Ist an der Luft beständig.

N-[β.β.β-Trichlor-α-oxy-äthyl]-benzamid, Chloral-benzamid $C_9H_8O_2NCl_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$ *(S. 209)*. F: 150° (FEIST, *B.* **45**, 958). — Liefert beim Behandeln mit Natronlauge und Acetanhydrid die Acetylverbindung des Chloralbenzamids und Anhydro-chloralbenzamid (S. 102); reagiert entsprechend mit Benzoylchlorid und Natronlauge.

Methyläther des Chloral-benzamids $C_{10}H_{10}O_2NCl_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CCl_3$. *B.* Durch Einw. von Natriummethylat auf Anhydro-chloralbenzamid in Methanol bei 50° (FEIST, *B.* **45**, 961). Beim Behandeln von Chloralbenzamid mit Dimethylsulfat und Natronlauge (F.). — Nadeln (aus Ligroin). F: 105—106°. Kp_{22}: ca. 200°.

Äthyläther des Chloral-benzamids $C_{11}H_{13}O_2NCl_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CCl_3$. *B.* Aus Anhydro-chloralbenzamid (s. u.) beim Behandeln mit Natriumäthylat-Lösung (FEIST, *B.* 45, 961). — F: 144—145°. Kp_{15}: ca. 210° (sehr geringe Zersetzung). Sublimiert bei längerem Erhitzen auf 115°. Unlöslich in verd. Alkali.

Bis-[β.β.β-trichlor-α-benzamino-äthyl]-äther, Anhydro-chloralbenzamid $C_{18}H_{14}O_3N_2Cl_6 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CCl_3)]_2O$.

a) Niedrigerschmelzende Form. Mol.-Gew.-Bestimmung in Eisessig: FEIST, *B.* 45, 960. — *B.* Beim Behandeln von Chloralbenzamid mit Acetanhydrid oder Benzoylchlorid und Natronlauge, neben der höherschmelzenden Form sowie der Acetyl- bezw. Benzoyl-verbindung des Chloralbenzamids (FEIST, *B.* 45, 958; vgl. MOSCHELES, *B.* 24, 1803). — F: 137—138°. Spaltet beim Erhitzen unter 40 mm Druck Chloral ab unter Bildung von Trichloräthyliden-bis-benzamid. Ging einmal beim Verreiben mit verd. Salzsäure und nachfolgenden Behandeln mit Äther in die höherschmelzende Form über.

b) Höherschmelzende Form. Mol.-Gew.-Bestimmung in Äthylenbromid: FEIST, *B.* 45, 960. — *B.* s. o. Wurde einmal beim Verreiben der niedrigerschmelzenden Form mit verd. Salzsäure und nachfolgender Extraktion mit Äther erhalten (F.). — F: 199—200°. — Verhält sich beim Erhitzen wie die niedrigerschmelzende Form.

Anhydro-chloralbenzamid liefert bei der Einw. von Natriummethylat- bezw. -äthylat-Lösung den Methyläther bezw. Äthyläther des Chloral-benzamids.

Acetylverbindung des Chloralbenzamids $C_{11}H_{10}O_3NCl_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CCl_3$. Mol.-Gew.-Bestimmung in Chloroform: FEIST, *B.* 45, 962. — *B.* Aus Chloralbenzamid beim Behandeln mit Acetanhydrid und Natronlauge (F.). — Krystalle (aus Ligroin). F: 151°. Kp_{25}: 163—165°. Leicht löslich in Äther und Aceton.

Benzoylverbindung des Chloralbenzamids $C_{16}H_{12}O_3NCl_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CCl_3$. *B.* In geringer Menge beim Behandeln von Chloralbenzamid mit Benzoylchlorid und Natronlauge (FEIST, *B.* 45, 962). — Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff). F: 168°.

Trichloräthyliden-bis-benzamid $C_{16}H_{13}O_2N_2Cl_3 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot NH)_2CH \cdot CCl_3$ *(S. 209)*. Mol.-Gew.-Bestimmung in Äthylenbromid: FEIST, *B.* 45, 961. — *B.* Beim Erhitzen der beiden Formen des Anhydro-chloralbenzamids (s. o.) (F.). — Nadeln (aus Alkohol oder Aceton). F: 272°.

Trichloräthyliden-benzamid $C_9H_6ONCl_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N{:}CH \cdot CCl_3$ *(S. 210)*. Die im *Hptw.* beschriebene Verbindung von MOSCHELES (*B.* 24, 1803) ist nach FEIST (*B.* 45, 960 Anm. 1) niedrigerschmelzendes Anhydro-chloralbenzamid (s. o.) im Gemisch mit anderen Verbindungen.

Benzal-bis-benzamid $C_{21}H_{18}O_2N_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot NH)_2CH \cdot C_6H_5$ *(S. 210)*. F: 228° (CHATTAWAY, SWINTON, *Soc.* 101, 1208). Schwer löslich in Alkohol. — Beim Schütteln einer Suspension in Chloroform + Chlorkalk-Lösung + verd. Essigsäure erhält man N-Chlor-benzal-bis-benzamid (S. 120).

Propiophenon-benzimid $C_{16}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot N{:}C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf Propiophenonimid oder auf die aus Benzonitril und Äthylmagnesiumbromid entstehende Magnesiumverbindung (MOUREU, MIGNONAC, *C. r.* 170, 1355; *A. ch.* [9] 14, 345). — Krystalle (aus Alkohol). F: 165°. — Wird durch Kochen mit verd. Salzsäure zu Propiophenon und Benzoesäure hydrolysiert.

Isovalerophenon-benzimid $C_{18}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot N{:}C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf die aus Benzonitril und Isobutylmagnesiumbromid entstehende Magnesiumverbindung (MOUREU, MIGNONAC, *C. r.* 170, 1355; *A. ch.* [9] 14, 347). — Blättchen (aus 95%igem Alkohol). F: 160°.

Acetylaceton-benzimid bezw. δ-Oxo-β-benzamino-β-amylen $C_{12}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot N{:}C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3){:}CH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Umsetzen von Acetylacetonimid mit Benzoylchlorid in absol. Äther in Gegenwart von Pyridin bei 0° (BENARY, REITER, SOENDEROP, *B.* 50, 83). — Prismen (aus Methanol). F: 82°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform, schwer in Äther und Eisessig, unlöslich in Petroläther und Wasser. — Wird durch Kochen mit verd. Schwefelsäure zersetzt. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 130°.

Benzochinon-(1.4)-benzoylimid-cyanhydrazon bezw. p-Benzamino-benzoldiazocyanid $C_{14}H_{10}ON_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N{:}C_6H_4{:}N \cdot NH \cdot CN$ bezw. $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N{:}N \cdot CN$ ist im *Hptw.* unter Syst. No. 2172 eingeordnet.

Naphthochinon-(1.4)-benzoylimid-cyanhydrazon bezw. 1-Benzamino-naphthalin-diazocyanid-(4) $C_{18}H_{12}ON_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N{:}C_{10}H_6{:}N \cdot NH \cdot CN$ bezw. $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot N{:}N \cdot CN$ ist im *Hptw.* unter Syst. No. 2180 eingeordnet.

β-Benzamino-acetaldehyddiäthylacetal, Benzamino-acetal $C_{13}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ *(S. 210)*. Gibt mit Phosphorpentasulfid auf dem Wasserbad 2-Phenyl-thiazol (Syst. No. 4196) (BACHSTEZ, *B.* **47**, 3163).

Benzaminoaceton $C_{10}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln einer wäßr. Lösung von Aminoaceton mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Natriumbicarbonat (GABRIEL, *B.* **43**, 1285). — Nadeln (aus Essigester). F: 85° (Zers.). — Gibt bei der Einw. von Phosphorpentachlorid 5-Methyl-2-phenyl-oxazol, bei der Einw. von Phosphorpentasulfid 5-Methyl-2-phenyl-thiazol.

N-[γ-Oxo-butyl]-benzamid, Methyl-[β-benzamino-äthyl]-keton $C_{11}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-[β-amino-äthyl]-keton durch Behandlung mit Benzoylchlorid und Alkali (GABRIEL, *A.* **409**, 315). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 81—82°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich leicht in kaltem Wasser. — Liefert bei Einw. von Phosphorpentachlorid N-[γ-Oxo-butyl]-benzamidchlorid(?) (s. u.).

N-[γ-Oxo-butyl]-benzamidchlorid(?) $C_{11}H_{13}ONCl_2 = C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$(?). *B.* Bei Einw. von Phosphorpentachlorid auf Methyl-[β-benzamino-äthyl]-keton (GABRIEL, *A.* **409**, 315). — Wurde nicht rein erhalten. Schuppen oder Nadeln (aus Aceton). F: 135—136° (Zers.). — Liefert bei allmählichem Erhitzen auf 180° unter 5 mm Druck 6-Methyl-2-phenyl-1.3-oxazin (Syst. No. 4196).

Methyl-[α-benzamino-isopropyl]-keton $C_{12}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 211)*. *B.* Beim Behandeln von Methyl-[α-amino-isopropyl]-keton mit Benzoylchlorid und Natronlauge (GABRIEL, *B.* **44**, 64). Beim Kochen von 1-Benzoyl-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin-carbonsäure-(4)-methylester (Syst. No. 3367) mit verd. Salzsäure (G. *B.* **46**, 1353). — Nadeln und Blätter (aus Petroläther). F: 124—125°. Leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwerer in Benzol, schwer löslich in Petroläther (G., *B.* **44**, 64).

Methyl-[δ-(äthyl-benzoyl-amino)-butyl]-keton $C_{15}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man schüttelt die wäßr. Lösung von 2-Methyl-1-äthyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin (Syst. No. 3047) mit Benzoylchlorid und Kalilauge (LIPP, WIDNMANN, *A.* **409**, 113). — Prismen (aus Methanol). F: 56—57°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Äther, sehr wenig in Wasser.

Oxim $C_{15}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_2 \cdot C(CH_3){:}N \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen der vorangehenden Verbindung mit Hydroxylaminhydrochlorid in wäßrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von Natriumcarbonat (LIPP, WIDNMANN, *A.* **409**, 113). — Dickes Öl. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Essigester. Leicht löslich in Alkalien, unlöslich in Sodalösung.

Äthyl-[α-benzamino-isopropyl]-keton $C_{13}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Schütteln der wäßr. Lösung von Äthyl-[α-amino-isopropyl]-keton mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Alkali (GABRIEL, *B.* **46**, 1344). — Nadeln (aus Ligroin). F: 118°.

Methyl-[β-benzamino-isobutyl]-keton, N-Benzoyl-diacetonamin $C_{13}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man schüttelt Methyl-[β-amino-isobutyl]-keton in wäßr. Lösung bei 0° mit Benzoylchlorid und Kalilauge (GABRIEL, *A.* **409**, 317). Durch Einw. basischer Agenzien auf das Hydrochlorid des O-Benzoyl-diacetonamins (G., *A.* **409**, 319). — Nadeln (aus Alkohol). F: 101°. — Liefert beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid 4.4.6-Trimethyl-2-phenyl-1.3-oxazin (Syst. No. 4196).

Methyl-[δ-benzamino-α-methyl-butyl]-keton $C_{14}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln der wäßr. Lösung von 2.3-Dimethyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin mit Benzoylchlorid und Natronlauge (LIPP, WIDNMANN, *A.* **409**, 135). — Fast farbloses dickes Öl, das bei —15° nicht erstarrt. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Methanol, Alkohol und Äther.

Oxim $C_{14}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3){:}N \cdot OH$. *B.* Beim Behandeln der vorhergehenden Verbindung mit Hydroxylaminhydrochlorid in wäßrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von Natriumcarbonat (LIPP, WIDNMANN, *A.* **409**, 136). — Prismen oder Täfelchen (aus verd. Methanol). F: 117—118°. Sehr wenig löslich in Wasser und Petroläther, schwer in Äther, leicht in Alkohol und Methanol. Löslich in verd. Kalilauge, unlöslich in Kaliumcarbonat-Lösung.

Methyl-[α-benzamino-α-äthyl-propyl]-keton $C_{14}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Benzoylieren von 3-Amino-3-äthyl-pentanon-(2) (PFAEHLER, *B.* **46**, 1707). — Nadeln (aus Ligroin). F: 80—81°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester und Benzol.

[*α*-Benzamino-*β*-(4-oxy-phenyl)-äthyl]-carbamidsäureäthylester $C_{18}H_{20}O_4N_2$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von N-Benzoyl-dl-tyrosinazid (Syst. No. 1911) mit absol. Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 359). — Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 171—172°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Pentabenzoylglucosamin $C_{41}H_{33}O_{10}N$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5)]_3 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CHO$ *(S. 213)*. Nadeln (aus Alkohol). F: 216° (LEVENE, *J. biol. Chem.* **26**, 158; *Bio. Z.* **124**, 60). — $[\alpha]_D^{20}$: +44,4° (in Pyridin; p = 2,6).

Pentabenzoylxylohexosamin $C_{41}H_{33}O_{10}N$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5)]_3 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CHO$. *B.* Beim Schütteln einer wäßr. Lösung von Xylohexosamin (Ergw. Bd. III/IV, S. 459) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (LEVENE, *J. biol. Chem.* **26**, 159; *Bio. Z.* **124**, 65). — Nadeln (aus Alkohol). F: 162°. $[\alpha]_D^{20}$: +77,6° (in Pyridin; p = 2,8).

d) Kupplungsprodukte aus Benzamid und Mono- und Polycarbonsäuren

N-Acetyl-benzamid, N-Benzoyl-acetamid $C_9H_9O_2N$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 213)*. *B.* Aus Benzamid und Acetylchlorid (TITHERLEY, HOLDEN, *Soc.* **101**, 1880; DEHN, *Am. Soc.* **34**, 1403). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch verd. Natronlauge: TITHERLEY, STUBBS, *Soc.* **105**, 306. — $C_9H_9O_2N + HCl$. Nadeln. F: 75° (D.). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform. In wäßr. Lösung wird Salzsäure abgespalten (D.).

N-Isovaleryl-benzamid, N-Benzoyl-isovaleriansäureamid $C_{12}H_{15}O_2N$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Benzamid mit Isovaleriansäurechlorid auf 110—120° (PERELSTEIN, BÜRGI, D. R. P. 297875; *C.* **1917** II, 144; *Frdl.* **13**, 812). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 89°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Alkalien. — Liefert beim Kochen mit Brom in Chloroform N-[*α*-Brom-isovaleryl]-benzamid.

N-[*α*-Brom-isovaleryl]-benzamid, *α*-Brom-N-benzoyl-isovaleriansäureamid $C_{12}H_{14}O_2NBr$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von N-Isovalerylbenzamid mit Brom in Chloroform (PERELSTEIN, BÜRGI, D. R. P. 297875; *C.* **1917** II, 144; *Frdl.* **13**, 812). Beim Erhitzen von *α*-Brom-isovaleriansäurebromid mit Benzamid auf 70° bis 80° (P., B.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 142—143°. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform, Benzol und Äther.

N-Diäthylacetyl-benzamid, N-Benzoyl-diäthylacetamid $C_{13}H_{17}O_2N$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5)_2$. *B.* In geringer Menge neben Diäthylmalonsäure-mono-benzoylamid bei vorsichtigem Erwärmen von Benzamid mit Diäthylmalonylchlorid (FREUND, FLEISCHER, *A.* **379**, 33). Durch vorsichtiges Erhitzen von Diäthylmalonsäure-mono-benzoylamid über den Schmelzpunkt (F., F.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 138—139°. Leicht löslich in Benzol.

Dibenzamid $C_{14}H_{11}O_2N$ = $(C_6H_5 \cdot CO)_2NH$ *(S. 213)*. *B.* Bei langem Erhitzen von Benzoesäureanhydrid mit Kaliumcyanat in Benzol entstehen geringe Mengen Dibenzamid und Tribenzamid (BRUNNER, *B.* **47**, 2679). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 147—148° (B.). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch verd. Natronlauge: TITHERLEY, STUBBS, *Soc.* **105**, 306. Dibenzamid gibt beim Schütteln mit Phosphorpentachlorid in Chloroform N-Benzoyl-benzimidchlorid (S. 121) (TI., WORRALL, *Soc.* **97**, 840). Liefert mit Semicarbazidhydrochlorid bei 150—160° 3.5-Diphenyl-1.2.4-triazol und wenig Hydrazodicarbonamid (WOLCHOWE, *M.* **37**, 476). Beim Erhitzen mit Phenylhydrazinhydrochlorid auf 150° erhält man 1.3.5-Triphenyl-1.2.4-triazol; analoge Verbindungen entstehen mit den Hydrochloriden anderer aromatischer Hydrazine (W.); beim Erhitzen mit freiem Phenylhydrazin auf 150° bis 160° erhält man N-Phenyl-N'-benzoyl-hydrazin und geringe Mengen N.N'-Dibenzoylhydrazin (W., *M.* **37**, 480). — $Cu(C_{14}H_{10}O_2N)_2 + 2H_2O$. *B.* Aus dem Natriumsalz und Kupferacetat (LEY, WERNER, *B.* **46**, 4049). Blaugrauer Niederschlag. Ist leicht hydrolysierbar.

N-Methyl-dibenzamid $C_{15}H_{13}O_2N$ = $(C_6H_5 \cdot CO)_2N \cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln einer Lösung von N-Methyl-benzimidchlorid in Äther oder Ligroin mit wäßr. Natriumbenzoat-Lösung (MUMM, HESSE, VOLQUARTZ, *B.* **48**, 388). — Säulen (aus Alkohol). F: 94—95°.

Tribenzamid $C_{21}H_{15}O_3N$ = $(C_6H_5 \cdot CO)_3N$ *(S. 214)*. *B.* Bei langem Erhitzen von Benzoesäureanhydrid mit Kaliumcyanat in Benzol entstehen geringe Mengen Tribenzamid und Dibenzamid (BRUNNER, *B.* **47**, 2679). — F: 207—208°.

Diäthylmalonsäure-mono-benzoylamid $C_{14}H_{17}O_4N$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei vorsichtigem Erwärmen von Benzamid mit Diäthylmalonylchlorid (FREUND, FLEISCHER, *A.* **379**, 32). — War durch etwas Halogen verunreinigt. Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 127—128° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Wasser.

e) Kupplungsprodukte aus Benzamid und Kohlensäure.

N-Benzoyl-carbamidsäure-äthylester, N-Benzoyl-urethan $C_{10}H_{11}O_3N$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 215)*. Gibt beim Erhitzen mit *β*-Dimethylamino-äthylalkohol auf 150° Benzoesäure-[*β*-dimethylamino-äthylester] (BAYER & Co., D. R. P. 290522; *C.* **1916** I, 536; *Frdl.* **12**, 692).

N-Benzoyl-carbamidsäure-[$\beta.\gamma$-dichlor-propylester] $C_{11}H_{11}O_3NCl_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus $\beta.\gamma$-Dichlor-propylalkohol und Benzoylisocyanat in Äther (JOHNSON, GUEST, *Am.* 44, 465). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 83°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aceton.

N-Benzoyl-carbamidsäure-[γ-chlor-β-brom-propylester] $C_{11}H_{11}O_3NClBr = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus γ-Chlor-β-brom-propylalkohol und Benzoylisocyanat in Äther (JOHNSON, GUEST, *Am.* 44, 466). — Tafeln (aus Methanol oder Alkohol). F: 113°. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol und Alkohol.

N-Benzoyl-carbamidsäure-[β-chlor-γ-brom-propylester] $C_{11}H_{11}O_3NClBr = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2Br$. *B.* Aus β-Chlor-γ-brom-propylalkohol und Benzoylisocyanat in Äther (JOHNSON, GUEST, *Am.* 44, 466). — Prismen (aus Alkohol). F: 114°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer Ligroin.

N-Benzoyl-carbamidsäure-[$\beta.\gamma$-dibrom-propylester] $C_{11}H_{11}O_3NBr_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$. *B.* Aus inakt. $\beta.\gamma$-Dibrom-propylalkohol und Benzoylisocyanat in Äther (JOHNSON, GUEST, *Am.* 44, 466). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 83°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

N-Benzoyl-carbamidsäure-[$\beta.\beta'$-dichlor-isopropylester] $C_{11}H_{11}O_3NCl_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2Cl)_2$. *B.* Aus Benzoylisocyanat und α-Dichlorhydrin in Äther (JOHNSON, GUEST, *Am.* 44, 460). — Prismen (aus Alkohol). F: 119°. Leicht löslich in Benzol, unlöslich in Wasser. — Gibt bei der Einw. von alkoh. Natriumäthylat-Lösung 5-Chlormethyl-oxazolidon-(2).

N-Benzoyl-carbamidsäure-[β-chlor-β'-brom-isopropylester] $C_{11}H_{11}O_3NClBr = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2Cl) \cdot CH_2Br$. *B.* Aus Chlorbromisopropylalkohol und Benzoylisocyanat in Äther (JOHNSON, GUEST, *Am.* 44, 465). — Nadeln (aus Alkohol). F: 122°.

N-Benzoyl-carbamidsäure-[$\beta.\beta'$-dibrom-isopropylester] $C_{11}H_{11}O_3NBr_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2Br)_2$. *B.* Aus α-Dibromhydrin und Benzoylisocyanat in Äther (JOHNSON, GUEST, *Am.* 44, 465). — Platten (aus Alkohol). F: 119°. Sehr leicht löslich in Benzol.

N-Benzoyl-harnstoff $C_8H_8O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 215)*. Bei der Einw. von Natriumhypochlorit auf N-Benzoyl-harnstoff entsteht als primäres Reaktionsprodukt nicht Benzoylhydrazin, sondern 2-Phenyl-1.3.4-oxdiazolon-(5) (Syst. No. 4548) (SCHESTAKOW, KIND, *Ж.* 40, 330; SCH., *B.* 45, 3273; vgl. STOLLÉ, LEVERKUS, *B.* 46, 4076). — $C_8H_8O_2N_2 + HCl$. *B.* Aus Benzoylchlorid und Harnstoff in Äther (DEHN, BALL, *Am. Soc.* 36, 2099). Tafeln. | F: 209° (Zers.).

N-Benzaminomethyl-N'-benzoyl-harnstoff, N-Hippenyl-N'-benzoyl-harnstoff $C_{16}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Zusammenschmelzen von Hippenylisocyanat (S. 101) mit Benzamid oder beim Erwärmen von Hippenylisocyanat oder Hippurazid mit Benzamid in Xylol (CURTIUS, *J. pr.* [2] 87, 525). — Krystalle (aus Alkohol). F: 221°.

N.N'-Dibenzoyl-harnstoff $C_{15}H_{12}O_3N_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot NH)_2CO$ *(S. 216)*. *B.* Durch Kochen von Benzamid mit Oxalylchlorid in Benzol (BORNWATER, *C.* 1911 II, 441; *R.* 31, 120). Bildung aus einigen Glyoxalin-Derivaten: BILTZ, *A.* 391, 180, 181, 187. — Tafeln oder Prismen (aus Eisessig oder Alkohol). Schmilzt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 218° und 222° (Zers.) (BI., *A.* 391, 181).

N-Carboxymethyl-N'-benzoyl-harnstoff, ω-Benzoyl-hydantoinsäure $C_{10}H_{10}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von „Benzoylpseudoäthylhydantoinsäure" (S. 106) mit verd. Salzsäure (WHEELER, NICOLET, JOHNSON, *Am.* 46, 467). — Platten. F: 253—254° (Zers.). Schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

N'-Chlor-N-benzoyl-harnstoff $C_8H_7O_2N_2Cl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NHCl$ *(S. 217)*. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine 40° warme Lösung von Benzoylcyanamid in Eisessig und Eingießen der Reaktions-Flüssigkeit in gesättigtes Chlorwasser (DIELS, WAGNER, *B.* 45, 877). — Nadeln (aus Chloroform). F: 157° (korr.) (Zers.). Unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther, schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff und in 50%iger Essigsäure. — Gibt beim Behandeln mit verd. Natronlauge 2-Phenyl-1.3.4-oxdiazolon-(5) (D., W.; vgl. STOLLÉ, LEVERKUS, *B.* 46, 4076).

O-Äthyl-N-benzoyl-isoharnstoff-N'-malonsäurediamid, „Benzoylpseudoäthylureidomalonamid" $C_{13}H_{16}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C(O \cdot C_2H_5) : N \cdot CH(CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Aminomalonamid mit N-Benzoyl-thiocarbamidsäure-O-äthylester in Alkohol auf 100° (JOHNSON, NICOLET, *Am. Soc.* 36, 364). — Nadeln (aus Alkohol). Wird oberhalb 200° dunkel. F: 230—240° (Zers.). Schwer löslich in heißem Alkohol, sehr schwer in Wasser.

Benzoylcyanamid $C_8H_6ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CN$ *(S. 217)*. *B.* Durch Schütteln von Cyanamid mit Benzoylchlorid und Natronlauge bei 0—5° und Zersetzen des entstandenen Natriumsalzes mit konz. Salzsäure (DIELS, WAGNER, *B.* 45, 876). Man schüttelt eine filtrierte

Lösung von 90 g technischem Natriumcyanamid in 800 cm³ Wasser bei 0—5° mit 70 g Benzoylchlorid in 3—4 Anteilen, fällt das rohe Benzoylcyanamid mit ca. 250 cm³ 17%iger Salzsäure aus und reinigt es durch Auskochen und Waschen mit Äther (D., W.). — Nadeln (aus Wasser). F: 141—142° (D., W.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, löslich in Pyridin, Eisessig, Äther und heißem Wasser, schwer in Benzol, Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff (D., W.). — Liefert beim Einleiten von Chlor in die Eisessig-Lösung und Eingießen der Reaktionsflüssigkeit in Chlorwasser N'-Chlor-N-benzoyl-harnstoff (D., W.). Gibt mit Anilinhydrochlorid N-Phenyl-N'-benzoyl-guanidin; reagiert analog mit anderen aromatischen Aminen (PIERRON, *C. r.* **151**, 1364; ARNDT, ROSENAU, *B.* **50**, 1261).

Monobenzoylguanidin $C_8H_9ON_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ *(S. 217)*. *B.* Aus Guanidin und Benzoesäureäthylester in Alkohol (TRAUBE, *B.* **43**, 3589). — Krystalle (aus wenig Alkohol). F: 160°. — $C_8H_9ON_3 + HCl$. F: 207°.

N-Benzoyl-thiocarbamidsäure-O-methylester $C_9H_9O_2NS = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 218)*. Liefert mit Glycinäthylester „Benzoylpseudomethylhydantoinsäure-äthylester" (s. u.) (WHEELER, NICOLET, JOHNSON, *Am.* **46**, 466).

N-Benzoyl-thiocarbamidsäure-O-äthylester $C_{10}H_{11}O_2NS = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$ *(S. 218)*. Gibt beim Erhitzen mit dem Kaliumsalz des Glykokolls „Benzoyl-pseudoäthylhydantoinsäure" (s. u.) (WHEELER, NICOLET, JOHNSON, *Am.* **46**, 466).

N-Benzoyl-thioharnstoff $C_8H_8ON_2S = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ *(S. 219)*. Liefert mit Acetaldehyd und Chlorwasserstoff das harzige Hydrochlorid einer Verbindung $C_{10}H_{12}O_2N_2S$, die sich sehr leicht unter Rückbildung von N-Benzoyl-thioharnstoff spaltet (DIXON, TAYLOR, *Soc.* **109**, 1259).

N-Carboxymethyl-N'-benzoyl-thioharnstoff, ω-Benzoyl-thiohydantoinsäure $C_{10}H_{10}O_3N_2S = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Aminoessigsäure und N-Benzoyl-dithiocarbamidsäureäthylester in verd. Alkohol (WHEELER, NICOLET, JOHNSON, *Am.* **46**, 468). — Nadeln (aus Alkohol) oder Platten (aus Wasser). F: 202°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in heißem Wasser. — Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure 2-Thio-hydantoin. Beim Erhitzen mit Benzaldehyd, Eisessig, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid erhält man 5-Benzal-3-benzoyl-2-thiohydantoin.

ω-Benzoyl-thiohydantoinsäure-äthylester $C_{12}H_{14}O_3N_2S = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Umsetzen von Aminoessigsäureäthylester mit N-Benzoyl-dithiocarbamidsäureäthylester, zum Schluß auf dem Wasserbad (WHEELER, NICOLET, JOHNSON, *Am.* **46**, 468). — Nadeln (aus Alkohol). F: 128—129°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, löslich in Wasser.

N-Benzoyl-thioharnstoff-N'-malonsäurediäthylester, Benzoylthioureido-malonsäurediäthylester $C_{15}H_{18}O_5N_2S = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Aminomalonsäurediäthylester und überschüssigem Benzoyldithiocarbamidsäureester in alkoh. Lösung auf dem Wasserbad (JOHNSON, NICOLET, *Am. Soc.* **36**, 353). — Platten (aus Alkohol). F: 123°. Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in Äther, schwer löslich in Wasser. — Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure 2-Thiohydantoin.

N-Benzoyl-dithiocarbamidsäure-äthylester $C_{10}H_{11}ONS_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot S \cdot C_2H_5$ *(S. 220)*. Gibt beim Erwärmen mit dem Kaliumsalz des Glycins in verd. Alkohol ω-Benzoyl-thiohydantoinsäure; reagiert analog mit Glycinäthylester auf dem Wasserbad (WHEELER, NICOLET, JOHNSON, *Am.* **46**, 468).

Benzoyl-isocyanat $C_8H_5O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot N:CO$ *(S. 222)*. Liefert mit trockner Phenylessigsäure N-Benzoyl-phenacetamid und geringe Mengen N.N'-Dibenzoyl-harnstoff (JOHNSON, CHERNOFF, *Am. Soc.* **33**, 518).

Kohlensäure-dimethylester-benzoylimid $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot N:C(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von N-Dichlormethylen-benzamid mit Natriummethylat in absol. Äther (JOHNSON, CHERNOFF, *Am. Soc.* **34**, 168). — Öl. Kp_{20}: 95—102°.

Kohlensäure-diäthylester-benzoylimid $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot N:C(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln von N-Dichlormethylen-benzamid mit Natriumäthylat in absol. Äther (JOHNSON, CHERNOFF, *Am. Soc.* **34**, 168). — Kp_{20}: 93—100°; Kp_{32}: 110—120°. — Spaltet beim Erwärmen mit verd. Kalilauge Benzoesäure ab.

N-Carbäthoxymethyl-carbamidsäure-methylester-benzoylimid, „Benzoylpseudomethylhydantoinsäure-äthylester" $C_{13}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N:C(O \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Benzoyl-thiocarbamidsäure-O-methylester und Glycin-äthylester (WHEELER, NICOLET, JOHNSON, *Am.* **46**, 466). — Prismen. F: 103°.

O-Äthyl-N-carboxymethyl-N'-benzoyl-isoharnstoff, N-Carboxymethyl-carbamidsäure-äthylester-benzoylimid, „Benzoylpseudoäthylhydantoinsäure" $C_{13}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N:C(O \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von N-Benzoyl-

thiocarbamidsäure-O-äthylester mit dem Kaliumsalz des Glykokolls in wäßr. Alkohol (WHEELER, NICOLET, JOHNSON, *Am.* **46**, 466). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 161° zu einem trüben Öl, das bei 203° klar wird. — Liefert beim Erhitzen mit verd. Salzsäure ω-Benzoyl-hydantoinsäure (S. 105).

N-Carbäthoxymethyl-carbamidsäure-äthylester-benzoylimid, „Benzoylpseudoäthylhydantoinsäure-äthylester" $C_{14}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N{:}C(O \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von N-Benzoyl-thiocarbamidsäure-O-äthylester mit Glycin-äthylester (WHEELER, NICOLET, JOHNSON, *Am.* **46**, 466). — Platten (aus 95%igem Alkohol). F: 79—80°. Zersetzt sich oberhalb 200°. Löslich in heißem Wasser.

N-Dichlormethylen-benzamid $C_8H_5ONCl_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N{:}CCl_2$ *(S. 222)*. *B.* Die Chlorierung des Benzoyl-isothiocyanats nimmt man am besten in Tetrachlorkohlenstoff vor (JOHNSON, CHERNOFF, *Am. Soc.* **34**, 167). — Gibt beim Behandeln mit Natriummethylat in absol. Äther Kohlensäure-dimethylester-benzoylimid (S. 106); reagiert analog mit Natriumäthylat. Gibt beim Erwärmen mit Anilin in Benzol-Lösung das Hydrochlorid des N.N'-Diphenyl-N''-benzoyl-guanidins (Syst. No. 1630); reagiert analog mit anderen aromatischen Aminen.

Benzoyl-isothiocyanat, Benzoyl-thiocarbimid $C_8H_5ONS = C_6H_5 \cdot CO \cdot N{:}CS$ *(S. 222)*. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf Bleirhodanid in Benzol bei 100—120° (JOHNSON, CHERNOFF, *Am. Soc.* **34**, 167). — Wird beim Erhitzen mit Phenylessigsäure auf 104—110° zersetzt; dabei entsteht symm. Diphenyldiacetamid (J., CH., *Am. Soc.* **33**, 519).

N-Carboxymethyl-thiocarbamidsäure-S-äthylester-benzoylimid, „Benzoylpseudoäthylthiohydantoinsäure"[1] $C_{12}H_{14}O_3N_2S = C_6H_5 \cdot CO \cdot N{:}C(S \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Dithiokohlensäurediäthylester-benzoylimid mit dem Kaliumsalz des Glykokolls in verd. Alkohol (WHEELER, NICOLET, JOHNSON, *Am.* **46**, 471). — Nadeln (aus Alkohol). F: 198°. Schwer löslich in Wasser.

N-Carbäthoxymethyl-thiocarbamidsäure-S-äthylester-benzoylimid, „Benzoylpseudoäthylthiohydantoinsäure-äthylester[1]**"** $C_{14}H_{18}O_3N_2S = C_6H_5 \cdot CO \cdot N{:}C(S \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Umsetzen von Dithiokohlensäure-diäthylester-benzoylimid mit Glycinäthylester bei gewöhnlicher Temperatur (WHEELER, NICOLET, JOHNSON, *Am.* **46**, 471). — Flocken (aus Alkohol). F: 77—78° (WH., N., J.). Leicht löslich in Alkohol (WH., N., J.). — Die alkoh. Lösung gibt beim Behandeln mit Ammoniak 4-Oxo-2-benzimino-imidazolidin, beim Behandeln mit wäßr. Methylaminlösung 1-Methyl-5-oxo-2-benzimino-imidazolidin und geringere Mengen 1-Benzoyl-5-oxo-2-methylimino-imidazolidin (J., N., *Am. Soc.* **37**, 2422).

S-p-Tolyl-N.N'-dibenzoyl-isothioharnstoff $C_{22}H_{18}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot CO \cdot N{:}C(S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von S-p-Tolyl-isothioharnstoff (Ergw. Bd. VI, S. 210) mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin (ARNDT, *A.* **384**, 326). — Nadeln (aus Alkohol). F: 122—123°.

Dithiokohlensäure-diäthylester-benzoylimid $C_{12}H_{15}ONS_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N{:}C(S \cdot C_2H_5)_2$ *(S. 224)*. Gibt beim Erhitzen mit dem Kaliumsalz des Glykokolls in verd. Alkohol „Benzoylpseudoäthylthiohydantoinsäure" (s. o.); reagiert analog mit Glycinäthylester bei gewöhnlicher Temperatur (WHEELER, NICOLET, JOHNSON, *Am.* **46**, 471).

f) Kupplungsprodukte aus Benzamid und Glykolsäure.

Benzaminoessigsäure, Benzoylglycin, Hippursäure $C_9H_9O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 225)*.

S. 225, Z. 21 v. o. statt „Harnsäure" lies „Hippursäure".

Bildung. Über die Ausscheidung im Harn nach Verfütterung von Benzoesäure vgl. RINGER, *J. biol. Chem.* **10**, 327 (Verfütterung an Ziege, Kalb, Kaninchen); EPSTEIN, BOOKMAN, *J. biol. Chem.* **10**, 353; ABDERHALDEN, HIRSCH, *H.* **78**, 292; LEWIS, *J. biol. Chem.* **17**, 503; RAIZISS, RAIZISS, RINGER, *J. biol. Chem.* **17**, 527; RAI., DUBIN, *J. biol. Chem.* **21**, 331 (Verfütterung an Kaninchen); ABD., STRAUSS, *H.* **91**, 81 (Verfütterung an Schwein); DAKIN, *J. biol. Chem.* **7**, 103; L., *J. biol. Chem.* **18**, 225 (Eingabe an Menschen). Die Bildung von Hippursäure aus Benzoesäure im Hund wird durch gleichzeitig verabreichtes Glykokoll gesteigert (CICCONARDI, *R. A. L.* [5] **24** I, 1130; ABD., STR., *H.* **91**, 81). Hippursäure findet sich ferner im Harn nach Zufuhr von Benzaldehyd (subcutane Injektion beim Hund) (FRIEDMANN, TÜRK, *Bio. Z.* **55**, 427), Methylbenzylketon (subcutane Injektion beim Hund) (HERMANNS, *H.* **85**, 234), Hexahydrobenzoesäure (subcutane Injektion beim Hund) (FR., *Bio. Z.* **35**, 54),

[1]) Der von WHEELER, NICOLET, JOHNSON benutzte Name ist unzweckmäßig, da die Bezeichnung „Pseudothiohydantoinsäure" bereits für die Verbindung der Formel $H_2N \cdot C(:NH) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ vergeben ist (vgl. Hptw. Bd. III, S. 251).

β-Phenyl-glycerinsäure (subcutane Injektion beim Hund) (DAKIN, *J. biol. Chem.* **6**, 242), β-Oxy-β-phenyl-propionsäureamid (subcutane Injektion bei Hunden und Katzen). (DAKIN, *J. biol. Chem.* **6**, 235; **8**, 35), α-Phenyl- und α-Benzyl-acetessigsäureäthylester, δ-Phenyl-α-acetyl-valeriansäureäthylester (subcutane Injektion beim Hund) (HER., *H.* **85**, 234), α-Amino-γ-phenyl-buttersäure (Verfütterung an Hund) (KNOOP, *H.* **67**, 495), β-Phenyl-serin (subcutane Injektion bei Katzen bezw. Verfütterung an Hund) (DAKIN, *J. biol. Chem.* **6**, 242; KN., *H.* **89**, 155), α-Amino-ε-phenyl-capronsäure (Verfütterung an Hund) (KN., *H.* **89**, 155), β-Naphthyl-brenztraubensäure (Verfütterung an Hund) (KIKKOJI, *Bio. Z.* **35**, 57; FRIEDMANN, TÜRK, *Bio. Z.* **55**, 475) und β-[Naphthyl-(2)]-alanin (Verfütterung an Hund) (KI.). Zur Bildung von Hippursäure im Organismus vgl. a. L. PINCUSSEN (S. 514) und FR. N. SCHULZ (S. 680) in C. OPPENHEIMER, Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, 2. Aufl. Bd. V [Jena 1925]. — Hippursäure entsteht beim Durchströmen der isolierten Kaninchenleber mit defibriniertem, Natriumbenzoat enthaltendem Kaninchenblut (FR., TACHAU, *Bio. Z.* **35**, 88).

Synthetisch erhält man Hippursäure neben viel Benzoesäure durch Schütteln von Benzaldehyd mit aminoessigsaurem Natrium und Oxydation des Reaktionsproduktes mit Kaliumpermanganat (PAULY, *H.* **99**, 164). Durch Kondensation von Benzazid mit Glykokoll in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Natronlauge (CURTIUS, *J. pr.* [2] **89**, 497; **91**, 15).

Isolierung aus Harn. Man dampft Harn zum dünnen Sirup ein, extrahiert diesen viermal mit warmem 92%igem Alkohol und verdampft den alkoh. Auszug zur Trockne; die wäßr. Lösung des Rückstandes säuert man mit 25%iger Phosphorsäure an, extrahiert die Lösung viermal 12 Stdn. lang mit Äther, verdampft die äther. Lösung zur Trockne und entfärbt die wäßr. Lösung des Rückstandes mit Tierkohle. Hierauf entzieht man der Lösung die Hauptmenge der Verunreinigungen durch zweimaliges Ausschütteln mit Chloroform, setzt Phosphorsäure zu, führt die Hippursäure durch fünfmaliges Ausschütteln in Essigester über und reinigt sie schließlich durch Auskochen mit Petroläther und Umkrystallisieren aus Wasser (FRIEDMANN, *Bio. Z.* **35**, 54).

Physikalische Eigenschaften. Optisches Verhalten der Krystalle: BOLLAND, *M.* **31**, 411. Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1013,6 kcal/Mol (EMERY, BENEDICT, *C.* **1911** II, 1461). — Die bei 25° gesättigte wäßrige Lösung ist 0,020 n (KENDALL, *Pr. Roy. Soc.* [A] **85**, 204; *C.* **1911** II, 334). Löslichkeit in Wasser und 50%igem wäßr. Pyridin bei 20—25°: DEHN, *Am. Soc.* **39**, 1400. Löslichkeit in verd. Ameisensäure-Lösungen: K. Löslichkeit in einer wäßr. Lösung von Natriumhippurat: SIDGWICK, *C.* **1910** I, 1828. Oberflächenspannung der gesättigten wäßrigen Lösung: BERCZELLER, *Bio. Z.* **84**, 76. Absorptionsspektrum von Hippursäure und ihrem Natriumsalz in wäßr. Lösung: WRIGHT, *Soc.* **103**, 531. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser zwischen 0° und 35°: WHITE, JONES, *Am.* **44**, 170; zwischen 0° und 65°: SMITH, Jo., *Am.* **50**, 20. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: ca. 2.3×10^{-4} (aus der Leitfähigkeit berechnet) (WH., Jo.; SM., Jo.), $2{,}5 \times 10^{-4}$ (aus der Löslichkeit von CO_2 in wäßr. Kaliumhippurat-Lösung berechnet) (DHAR, DATTA, *Z. El. Ch.* **19**, 408).

Chemisches Verhalten. Liefert mit roter rauchender Salpetersäure Oxalsäure (3% der angewandten Hippursäuremenge) (MÖRNER, *H.* **95**, 277). Erwärmt man Hippursäure mit Brom und Phosphor in Tetrachlorkohlenstoff und behandelt mit Wasser, so erhält man Oxy-benzamino-essigsäure; behandelt man das Reaktionsprodukt in äther. Suspension mit NH_3 und krystallisiert aus Wasser um, so erhält man Oxy-benzamino-essigsäureamid (HAAS, *Soc.* **101**, 1256). Verhalten von Hippursäure gegen verschiedene hydrolysierende Agenzien: FOLIN, FLANDERS, *J. biol. Chem.* **11**, 258. — Hippursäure liefert mit Diazomethan hauptsächlich Hippursäuremethylester (HERZIG, LANDSTEINER, *Bio. Z.* **61**, 463; **105**, 112). Gibt beim Erhitzen mit Ammoniumrhodanid (oder, in geringerer Ausbeute, mit Kaliumrhodanid) in Gegenwart von Acetanhydrid und wenig Eisessig 1-Benzoyl-2-thiohydantoin (JOHNSON, NICOLET, *Am. Soc.* **33**, 1976; J., *Am.* **49**, 69; J., N., *Am.* **49**, 203; J., HILL, BAILEY, *Am. Soc.* **37**, 2413); über den Mechanismus der Reaktion vgl. J., SCOTT, *Am. Soc.* **35**, 1136. Auch bei Anwendung von Propionsäureanhydrid an Stelle von Acetanhydrid entsteht 1-Benzoyl-2-thiohydantoin (J., H., BAI.). Hippursäure liefert beim Erwärmen mit Syringaaldehyd, Acetanhydrid und Natriumacetat das entsprechende Azlacton (2-Phenyl-4-[3.5-dimethoxy-4-acetoxy-benzal]-oxazolon-(5), Syst. No. 4300) (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **92**, 200); reagiert analog mit anderen aromatischen Aldehyden, z. B. Phthalaldehydsäuremethylester (BAIN, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **105**, 2397) und Opiansäuremethylester (B., P., R.).

Physiologisches Verhalten. Über die Spaltung von Hippursäure durch Schimmelpilze vgl. KOSSOWICZ, *C.* **1912** II, 1300; **1913** I, 640; *Bio. Z.* **67**, 396; DOX, NEIDIG, *H.* **85**, 68. — Wirkung des Natriumsalzes auf das Wachstum von Radieschen: MOLLIARD, *C. r.* **153**, 958; auf den Blutdruck: BACKMAN, *C.* **1912** II, 624.

Analytisches. Zum Nachweis kann man Hippursäure durch Erwärmen mit Brom und Phosphor in Tetrachlorkohlenstoff und Kochen des Reaktionsproduktes mit Wasser in Oxybenzamino-essigsäure überführen, die nach Zugabe von etwas Eiweißlösung mit konz. Schwefelsäure eine purpurrote bis violette Färbung gibt (HAAS, *Soc.* **101**, 1255). Nachweis als p-Nitro-

benzylester (F: 136°): LYMAN, REID, *Am. Soc.* 39, 703. — Zusammenstellung von Methoden zur quantitativen Bestimmung der Hippursäure: HOPPE-SEYLER, THIERFELDER, Physiologisch- und pathologisch-chemische Analyse, 9. Aufl. [Berlin 1924], S. 722, 755; P. RONA, Praktikum der physiologischen Chemie, Bd. II [Berlin 1929], S. 569; F. VOLHARD und E. BECHER in E. ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden Abt. IV, Teil 5, 2. Hälfte [Berlin 1929], S. 603. Hippursäure wird in Harn, Blut und Geweben quantitativ bestimmt, indem man sie nach der Extraktion hydrolysiert (z. B. mit Natronlauge oder mit Mangandioxyd und Schwefelsäure) und die entstandene Benzoesäure zur Wägung bringt oder mit Natriumäthylat gegen Phenolphthalein titriert (FOLIN, FLANDERS, *J. biol. Chem.* 11, 257; HRYNTSCHAK, *Bio. Z.* 43, 318; STEENBOCK, *J. biol. Chem.* 11, 201; ITO, *Am. Soc.* 38, 2188; KINGSBURY, *J. biol. Chem.* 21, 289; FILIPPI, *C.* 1919 II, 472). Zur Bestimmung im Blut vgl. FRIEDMANN, TACHAU, *Bio. Z.* 35, 93. Gasvolumetrische Bestimmung des Aminostickstoffs durch Umsetzen mit salpetriger Säure nach Isolierung und Hydrolyse der Hippursäure: VAN SLYKE, *J. biol. Chem.* 16, 133; vgl. LEVENE, VAN SL., *J. biol. Chem.* 12, 286; VAN SL., *B.* 43, 3170.

Salze. $NH_4C_9H_8O_3N$. *B.* Beim Einleiten von NH_3 in eine Lösung von Hippursäure in Alkohol + wenig Äther (MCMASTER, *Am. Soc.* 36, 1923). Blättchen (aus Alkohol) oder Nadeln (aus Aceton). Löslich in Methanol und Alkohol, schwer löslich in Aceton, unlöslich in Äther. Verliert beim Aufbewahren an feuchter Luft Ammoniak. — $NaC_9H_8O_3N$. Lösungsvermögen der wäßr. Lösung für in Wasser unlösliche Stoffe: NEUBERG, *Bio. Z.* 76, 129. — $KC_9H_8O_3N$. Löslichkeit von Kohlendioxyd in der wäßr. Lösung: DHAR, DATTA, *Z. El. Ch.* 19, 408. — $Ba(C_9H_8O_3N)_2 + 5H_2O$. Blättchen (aus Wasser). Isomorph mit dem Strontiumsalz. Verliert bei 120° alles Wasser (BÖDTKER, *Ch. Z.* 36, 105). — $Th(C_9H_8O_3N)_4$. Krystallpulver. 100 cm³ Wasser lösen bei 25° 0,0318 g (KARL, *B.* 43, 2069; *Z. anorg. Ch.* 68, 58). Löslich in verd. Mineralsäuren, leicht löslich in Essigsäure.

Hippursäuremethylester $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 230)*. *B.* Aus Hippursäure und Diazomethan als Hauptprodukt (HERZIG, LANDSTEINER, *Bio. Z.* 61, 463; 105, 112).

Hippursäure-[4-nitro-benzylester] $C_{16}H_{14}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Kochen von hippursaurem Natrium mit p-Nitro-benzylbromid in verd. Alkohol (LYMAN, REID, *Am. Soc.* 39, 703). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 136°.

Hippursäureester der Enolform des Acetylacetons $C_{14}H_{15}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3):CH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge aus Hippurylchlorid und Natriumacetylaceton (SCHEIBER, RECKLEBEN, *B.* 46, 2419). — Blättchen (aus Chloroform). F: 109°. Löslich in Natronlauge unter Zersetzung.

Hippursäurechlorid, Hippurylchlorid $C_9H_8O_2NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COCl$ *(S. 235)*. Kondensiert sich unter der Einw. verschiedener Reagenzien leicht zu 1.4-Dibenzoyl-2.5-dioxo-piperazin (Syst. No. 3587); bei der Einw. von Natrium-malonester in Äther entsteht außerdem Hippuryl-malonsäurediäthylester, bei der Einw. von Natrium-acetylaceton der Hippursäureester der Enolform des Acetylacetons (s. o.) (SCHEIBER, RECKLEBEN, *B.* 46, 2417; vgl. auch PLATTS, bei GABRIEL, *B.* 46, 1323 Anm. 1). Liefert mit Natrium-cyanessigsäureäthylester bei Zimmertemperatur Hippuryl-cyanessigsäureäthylester.

Hippursäureamid, Hippuramid $C_9H_{10}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 236)*. *B.* Beim Schütteln einer wäßr. Lösung von salzsaurem Glycinamid mit Benzoylchlorid und Natriumbicarbonat (BERGELL, WÜLFING, *H.* 64, 362). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 183—185° (korr.).

Hippursäure-allylamid, Allyl-hippuramid $C_{12}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$ *(S. 236)*. *B.* Beim Schütteln von Aminoessigsäure-allylamid mit Benzoylchlorid und Alkali (HARRIES, PETERSEN, *B.* 43, 637). — Blättchen (aus 90%igem Alkohol). F: 138°.

Hippursäureester des β-Hippurylamino-äthylalkohols $C_{20}H_{21}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Glycinester des β-Glycylamino-äthylalkohols und Benzoylchlorid in Gegenwart von Alkali (FRÄNKEL, CORNELIUS, *B.* 51, 1662). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 144°.

N-Carbäthoxy-N'-hippuryl-methylendiamin $C_{13}H_{17}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 236)*. *B.* Beim Kochen von Hippurylaminomethyl-isocyanat (S. 110) mit absol. Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] 94, 122). — Blättchen. F: 202°.

N.N'-Bis-hippurylaminomethyl-harnstoff $C_{21}H_{24}O_5N_6 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH]_2CO$. *B.* Beim Kochen von Hippurylaminomethyl-isocyanat (S. 110) mit Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] 94, 121). — Weißes Pulver. Schmilzt gegen 250° (Zers.). Sehr wenig löslich in Eisessig, unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol.

N-Hippurylaminomethyl-N'-acetyl-harnstoff $C_{12}H_{16}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man erwärmt Hippurylaminomethyl-isocyanat mit Acetamid in Xylol und kocht zum Schluß 2—3 Minuten (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 123). — Mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). F: 179—180°.

N-Hippurylaminomethyl-N'-benzoyl-harnstoff $C_{18}H_{18}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schmelzen von Hippurylaminomethyl-isocyanat (s. u.) mit Benzamid (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 122). — Nadeln (aus Alkohol). F: 224°.

N-Carboxymethyl-N'-hippurylaminomethyl-harnstoff, Hippurylaminomethyl-hydantoinsäure $C_{13}H_{16}O_6N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Eindunsten des Äthylesters (s. u.) mit der berechneten Menge KOH in Alkohol in der Kälte (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 125). — Nadeln (aus Wasser). F: 204,5°. Löslich in heißem Wasser und Alkohol, sehr wenig löslich in Äther und Benzol. — $NH_4C_{13}H_{15}O_6N_4$. Nadeln. F: 216°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $AgC_{13}H_{15}O_6N_4$. Weißer lichtempfindlicher Niederschlag. F: 191°.

Hippurylaminomethyl-hydantoinsäure-äthylester $C_{15}H_{20}O_5N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Zufügen von 1 Mol Glycinäthylester zu 1 Mol Hippurylaminomethyl-isocyanat in Chloroform und kurzes Kochen der Reaktionsflüssigkeit (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 124). — Nadeln (aus Alkohol). F: 179—180°. Leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in kaltem Äther und Benzol.

Hippurylaminomethyl-hydantoinsäure-amid $C_{13}H_{17}O_4N_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Aufbewahren des Äthylesters mit konz. Ammoniak (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 127). — Gelbliches Pulver (aus Wasser). F: 196°.

Hippurylaminomethyl-hydantoinsäure-hydrazid $C_{13}H_{18}O_4N_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Hippurylaminomethyl-hydantoinsäure-äthylester mit Hydrazinhydrat in absol. Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 127). — Blättchen (aus Wasser). F: 239°. Unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol, löslich in Wasser und Alkohol in der Wärme. — Reduziert FEHLINGsche Lösung beim Erwärmen, ammoniakalische Silberlösung in der Kälte.

Hippurylaminomethyl-hydantoinsäure-benzalhydrazid $C_{20}H_{22}O_4N_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln einer wäßr. Lösung von Hippurylaminomethyl-hydantoinsäure-hydrazid mit Benzaldehyd (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 128). — Weißes Pulver. F: 254°. Schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Chloroform.

Hippurylaminomethyl-hydantoinsäure-azid $C_{13}H_{15}O_4N_7 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von Hippurylaminomethyl-hydantoinsäure-hydrazid in verd. Salzsäure mit Natriumnitrit (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 128). — Nadeln (aus Äther). F: 113—114°. Verpufft beim Erhitzen. Schwer löslich in Alkohol und heißem Äther. Leicht löslich in Natronlauge.

Hippurylaminomethyl-isocyanat $C_{11}H_{11}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot N{:}CO$. *B.* Beim Kochen von Hippuryl-glycin-azid in trocknem Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 121). — Blätter. F: 122° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff in der Wärme.

Bis-[β-carbäthoxyamino-β-hippurylamino-äthyl]-disulfid $C_{28}H_{36}O_8N_6S_2 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot S—]_2$. *B.* Beim Kochen von N.N'-Dihippuryl-cystin-diazid mit absol. Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 369). — Nadeln (aus Alkohol). F: 168—169°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

Benzoyl-glycylglycin-äthylester, Hippuryl-glycinäthylester $C_{13}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 237)*. *B.* Beim Kochen von salzsaurem Glycylglycin-äthylester mit Benzoylchlorid in Benzol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 120).

Benzoyl-glycylglycin-azid, Hippuryl-glycin-azid $C_{11}H_{11}O_3N_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$ *(S. 240)*. *B.* Bei der Herstellung aus Benzoyl-glycylglycin-hydrazid und Natriumnitrit verwendet man besser Salzsäure anstatt Essigsäure (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 120). — Liefert beim Kochen in trocknem Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff Hippurylaminomethyl-isocyanat (s. o.).

β-[Benzoyl-glycyl-amino]-propionsäure, β-Hippurylamino-propionsäure $C_{12}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Alanin und Hippursäurechlorid in Gegenwart von Natronlauge (BAUMANN, INGVALDSEN, *J. biol. Chem.* **35**, 276). — F: 183—185° (unkorr.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser und Essigester.

N.N'-Bis-[benzoyl-glycyl]-cystin, N.N'-Dihippuryl-cystin $C_{24}H_{26}O_8N_4S_2 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot S—]_2$. *B.* Aus Cystin und Hippurazid in alkal. Lösung (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 366). — Kugelige Aggregate (aus Essigester + Aceton).

Sintert gegen 65°, bläht sich gegen 120° auf, färbt sich oberhalb 160° unter Zersetzung dunkelbraun. Löslich in Methanol und Alkohol, unlöslich in Wasser, Aceton, Benzol und Äther.

N.N'-Dihippuryl-cystin-dimethylester $C_{26}H_{30}O_8N_4S_2 = [C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot S-]_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine methylalkoholische Lösung von N.N'-Dihippuryl-cystin (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 367). — Nadeln (aus Essigester, Aceton oder absol. Methanol). F: 113°. Schwer löslich in Wasser, leichter in warmem Alkohol.

N.N'-Dihippuryl-cystin-dihydrazid $C_{24}H_{30}O_6N_8S_2 = [C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO\cdot NH\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot S-]_2$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Dihippuryl-cystin-dimethylester mit Hydrazinhydrat in absol. Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 368). — Krystallpulver. F: 160—162° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in Methanol und Alkohol, leicht in warmem Anilin oder Nitrobenzol.

N.N'-Dihippuryl-cystin-bis-isopropylidenhydrazid $C_{30}H_{38}O_6N_8S_2 = [C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH[CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot S-]_2$. *B.* Beim Kochen von N.N'-Dihippuryl-cystin-dihydrazid mit Aceton (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 369). — Weißes Pulver. F: 152—153°. — Spaltet mit verd. Säuren äußerst leicht Aceton ab.

N.N'-Dihippuryl-cystin-bis-benzalhydrazid $C_{38}H_{38}O_6N_8S_2 = [C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot S-]_2$. *B.* Beim Schütteln der wäßr. Lösung von N.N'-Dihippuryl-cystin-dihydrazid mit Benzaldehyd (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 368). — Weißer Niederschlag. Sintert gegen 160°; schmilzt gegen 180° (Zers.). Sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol, Benzol und Äther.

N.N'-Dihippuryl-cystin-diazid $C_{24}H_{24}O_6N_{10}S_2 = [C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO\cdot N_3)\cdot CH_2\cdot S-]_2$. *B.* Beim Behandeln von N.N'-Dihippuryl-cystin-dihydrazid mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 369). — Weiße Masse. F: ca. 95° bis 97° (Zers.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aceton, leicht in Alkohol. — Einw. von heißem Wasser: C., *J. pr.* [2] **95**, 370.

Hippursäurenitril $C_9H_8ON_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CN$ *(S. 246)*. Beim Einleiten von H_2S in die alkoholisch-ammoniakalische Suspension bei 0° erhält man Benzamino-thioacetamid (JOHNSON, BURNHAM, *Am.* **47**, 235).

Benzamino-thioacetamid $C_9H_{10}ON_2S = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Suspension von Hippursäurenitril in alkoh. Ammoniak bei 0° (JOHNSON, BURNHAM, *Am.* **47**, 235). — Krystalle (aus Alkohol). F: 150 (Zers.). — Gibt beim Kochen mit ω-Brom-acetophenon in absol. Alkohol 2-Benzaminomethyl-4-phenylthiazol (Syst. No. 4342).

Benziminodiessigsäure-monoamid $C_{11}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot N(CH_2\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Benziminodiessigsäurediamid mit ca. 2 Mol. verd. Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur (BERGELL, *H.* **99**, 155). — Prismen (aus Alkohol). F: 190° bis 191°.

Benziminodiessigsäure-diamid $C_{11}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot N(CH_2\cdot CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Beim Schütteln einer wäßr. Lösung von Iminodiessigsäurediamid-hydrochlorid mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Natriumbicarbonat unter Kühlung (BERGELL, *H.* **97**, 305). — Mikrokrystalline Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 225—227° (unkorr.) (B., *H.* **97**, 305). Löslich in heißem Alkohol, schwer löslich in Äther, Aceton und Benzol (B., *H.* **97**, 305). — Spaltet beim Kochen mit verd. Natronlauge etwas mehr als 2 Mol Ammoniak ab (B., *H.* **99**, 156). Läßt sich beim Behandeln mit ca. 2 Mol verd. Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur zu Benziminodiessigsäure-monoamid verseifen (B., *H.* **99**, 155).

Benziminodiessigsäure-amid-[carbaminylmethyl-amid] $C_{13}H_{16}O_4N_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot N(CH_2\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man setzt Glycinamidhydrochlorid in verd. Alkohol in Gegenwart von Natriumbicarbonat mit Chloracetyl-glycinamid um und schüttelt das Reaktionsprodukt mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Natriumbicarbonat (BERGELL, *H.* **99**, 159). — Wasserhaltige Prismen (aus verd. Alkohol). F: 186—188°. Zersetzt sich bei 191°.

Benziminodiessigsäuredinitril $C_{11}H_9ON_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot N(CH_2\cdot CN)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Iminodiessigsäuredinitril mit 1 Mol Benzoylchlorid in Benzol (BAILEY, SNYDER, *Am. Soc.* **37**, 940). — Prismen (aus Alkohol). F: 131—132°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Essigester und Wasser, schwer in Äther und Benzol.

g) Kupplungsprodukte aus Benzamid und weiteren acyclischen Oxy-carbonsäuren.

Rechtsdrehende α-Benzamino-propionsäure, Benzoyl-d-alanin $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ *(S. 248)*. *B.* Man spaltet die racemische Verbindung zuerst mit $^1/_2$ Mol Strychnin, filtriert das in Wasser schwer lösliche Strychninsalz des Benzoyl-

d-alanins ab und isoliert dann das Benzoyl-l-alanin über das Brucinsalz (POPE, GIBSON, *Soc.* 101, 940, 942). — F: 147—148° (unkorr.). $[\alpha]_D^{20}$: +2,4° (in Wasser; c = 1), +10,5° (in Alkohol; c = 3,4), +24,9° (in Aceton; c = 3,4); $[\alpha]_D^{20}$ des Kaliumsalzes: +36,3° (in Wasser; c = 10), +34,6° (in Wasser; c = 2,1). Rotationsdispersion in Wasser, Alkohol und Aceton: P., G. — Brucinsalz $C_{10}H_{11}O_3N + C_{23}H_{26}O_4N_2$. Nadeln + $5H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 90° (POPE, GIBSON, *Soc.* 101, 944). Sehr leicht löslich in Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: —21,9° (in Wasser; c = 1,1). — Strychninsalz $C_{10}H_{11}O_3N + C_{21}H_{22}O_2N_2$. Platten oder Prismen (aus Wasser) (E. FISCHER, *B.* 32, 2458). Enthält 2 Mol Krystallwasser (POPE, GIBSON, *Soc.* 101, 940). F: 129° (unter Abspaltung des Krystallwassers) (P., G.). $[\alpha]_D^{20}$: —10,7° (in Wasser; c = 0,36) (P., G.).

Linksdrehende α-Benzamino-propionsäure, Benzoyl-l-alanin $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ *(S. 248)*. *B.* s. o. bei der rechtsdrehenden Form. — F: 147° bis 148° (POPE, GIBSON, *Soc.* 101, 942). $[\alpha]_D^{20}$: —2,4° (in Wasser; c = 1); $[\alpha]_D^{20}$ des Kaliumsalzes: —36,4° (in Wasser; c = 8,9), —34,2° (in Wasser; c = 1,7). Rotationsdispersion in Wasser: P., G. — Brucinsalz. Tafeln oder Prismen (E. FISCHER, *B.* 32, 2455). Enthält $4^1/_2 H_2O$ (P., G.). Schmilzt wasserhaltig bei 89—91° (P., G.). $[\alpha]_D^{20}$: —33,6° (in Wasser; c = 1) (P., G.).

Benzoyl-dl-alanin-äthylester $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 248)*. *B.* [Aus 4-Methyl-2-phenyl-oxazolon-(5) und Alkohol (MOHR, STROSCHEIN, *B.* 42, 2521); M., *J. pr.* [2] 81, 487). — F: 76—77° (M.).

Benzoyl-dl-alanyl-chlorid $C_{10}H_{10}O_2NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot COCl$ *(S. 248)*. *B.* [Aus Benzoyl-dl-alanin durch Thionylchlorid (MOHR, STROSCHEIN, *B.* 42, 2522); M., *J. pr.* [2] 81, 487). [Durch Addition von HCl an 4-Methyl-2-phenyl-oxazolon-(5) .... *B.* 42, 2521]; M.). — Nadeln. Beim Erhitzen tritt bei 125° lebhafte Gasentwicklung ein; weitere Zersetzung erfolgt bei 215° unter Bildung einer rotbraunen Schmelze.

Benzoyl-dl-alanin-amid $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 248)*. *B.* [Aus 4-Methyl-2-phenyl-oxazolon-(5) und Ammoniak (MOHR, STROSCHEIN, *B.* 42, 2521); M., *J. pr.* [2] 81, 485). — F: 227—227,5°.

Benzoyl-dl-alanyl-glycin $C_{12}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 249)*. *B.* [Aus 4-Methyl-2-phenyl-oxazolon-(5) ... (MOHR, STROSCHEIN, *B.* 42, 2522); M., *J. pr.* [2] 81, 492). — Krystalle (aus Xylol). Sintert von 152° ab; F: 174°. Färbt sich bei 210° gelb, bei 230° unter Zersetzung rotbraun. Leicht löslich in Essigester, ziemlich leicht in Aceton, schwer in Benzol und Toluol, unlöslich in Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff.

Niedrigerschmelzendes inakt. Benzoyl-alanyl-alanin $C_{13}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ *(S. 249)*. *B.* [Aus 4-Methyl-2-phenyl-oxazolon-(5) .... (MOHR, STROSCHEIN, *B.* 42, 2522); M., *J. pr.* [2] 81, 494). — F: 168—169°. Zersetzt sich oberhalb 215°.

α-[Benzoyl-dl-alanyl-amino]-isobuttersäure $C_{14}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ *(S. 250)*. *B.* [Aus 4-Methyl-2-phenyl-oxazolon-(5) ... (MOHR, STROSCHEIN, *B.* 42, 2522); M., *J. pr.* [2] 81, 496); daneben entstehen Nadeln vom Schmelzpunkt 235—236° (M.). — F: 199—199,5°. Zersetzt sich bei 230°. 1 g löst sich in ca. 22 Tln. heißem Wasser.

α-[Benzoyl-dl-alanyl-amino]-isobuttersäure-amid $C_{14}H_{19}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 250)*. *B.* [Bei der Einw. von Ammoniak .... (MOHR, STROSCHEIN, *B.* 42, 2522); M., *J. pr.* [2] 81, 500). — F: 209°; zersetzt sich von 255° an. Leicht löslich in Wasser und Alkohol in der Wärme.

α-Benzamino-isobuttersäure $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ *(S. 251)*. *B.* Durch Behandeln von α-Amino-isobuttersäure mit Benzoylchlorid in verd. Aceton in Gegenwart von Pyridin (GABRIEL, *B.* 46, 1352). Beim Verseifen des Nitrils (s. u.) mit Schwefelsäure (HELLER, LAUTH, *B.* 52, 2302). — F: 199° (H., L.).

α-Benzamino-isobuttersäure-chlorid $C_{11}H_{12}O_2NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot COCl$ *(S. 251)*. *B.* Aus α-Benzamino-isobuttersäure durch Erwärmen mit Thionylchlorid (GABRIEL, *B.* 46, 1352). — Liefert in Benzol beim Schütteln mit Natrium-malonsäuredimethylester den Methylester der 1-Benzoyl-3.5-dioxo-2.2-dimethyl-pyrrolidin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3367), mit Natrium-cyanessigester [α-Benzamino-isobutyryl]-cyanessigester (S. 117).

α-Benzamino-isobuttersäure-nitril $C_{11}H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$ *(S. 251)*. *B.* Aus α-Amino-isobuttersäurenitril durch Behandeln mit Benzoylchlorid in Pyridin (HELLER, LAUTH, *B.* 52, 2302). — F: 168°.

α-Benzamino-isobuttersäure-hydrazid $C_{11}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Man verreibt α-Benzamino-isobuttersäure-chlorid mit absol. Äther und fügt 3 Mol Hydrazinhydrat zu (HELLER, LAUTH, *B.* 52, 2303). — Nadeln (aus Alkohol). F: 248°

(unter Gelbfärbung). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser, Benzol und Äther. Leicht löslich in Alkalien.

α-[Methyl-benzoyl-amino]-isobuttersäure $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Schütteln von α-Methylamino-isobuttersäure mit Benzoylchlorid in verd. Aceton + Pyridin (GABRIEL, *B.* 46, 1356). Man löst das Nitril (s. u.) unterhalb 50° in konz. Schwefelsäure und gießt die Lösung auf Eis (G., *B.* 47, 2924). — Prismen und Platten (aus Essigester). F: 183°. — Beim Erwärmen mit Thionylchlorid und Umsetzen des entstandenen Chlorids (Platten aus Thionylchlorid + Benzol) mit Natriummethylat-Lösung erhält man Nadeln vom Schmelzpunkt 101° (Methylester?) (G., *B.* 46, 1357).

α-[Methyl-benzoyl-amino]-isobuttersäurenitril $C_{12}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$. *B.* Beim Schütteln von α-Methylamino-isobuttersäurenitril mit Benzoylchlorid und Kaliumcarbonat in Wasser (GABRIEL, *B.* 47, 2924). — Prismen (aus Alkohol). F: 120°.

α-[Äthyl-benzoyl-amino]-isobuttersäure $C_{12}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(C_2H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man löst das Nitril (s. u.) unter Kühlung in konz. Schwefelsäure und gießt die Lösung auf Eis (IMMENDÖRFER, *B.* 48, 611). — Platten und Prismen (aus Essigester). F: 161,5° bis 162°. — Liefert beim Erwärmen mit Thionylchlorid das Chlorid (Krystalle; schmilzt nicht bis 145°), das mit Methanol Nadeln vom Schmelzpunkt 68° (Methylester?) gibt.

α-[Äthyl-benzoyl-amino]-isobuttersäurenitril $C_{12}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(C_2H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$. *B.* Durch Behandeln von α-Äthylamino-isobuttersäurenitril mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Kaliumbicarbonat in Eiswasser (IMMENDÖRFER, *B.* 48, 611). — Platten (aus Alkohol). F: 76—78°. Kp: gegen 275° (Zers.).

Inakt. γ.δ-Dibrom-α-benzamino-n-valeriansäure $C_{12}H_{13}O_3NBr_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br) \cdot CO_2H$ *(S. 252)*. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 203—204° (MAQUENNEscher Block) (Zers.) (HAMMARSTEN, *C.* 1916 II, 1144). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. — Liefert mit der berechneten Menge Barytwasser das Lacton der δ-Brom-γ-oxy-α-benzamino-n-valeriansäure (Syst. No. 2643). Beim Behandeln mit einem Überschuß von Barytwasser entsteht γ.δ-Dioxy-α-benzamino-n-valeriansäure, beim Kochen mit überschüssigem Bariumcarbonat in wäßrig-alkoholischer Lösung 4-Benzoyloxy-pyrrolidin-carbonsäure-(2).

Inakt. γ.δ-Dibrom-α-benzamino-n-valeriansäure-äthylester $C_{14}H_{17}O_3NBr_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Benzamino-allylessigsäure-äthylester (S. 114) und Brom in Chloroform (HAMMARSTEN, *C.* 1916 II, 1144). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 96,5—97,5° (MAQUENNEscher Block). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, sehr wenig in Wasser. — Ist ziemlich beständig gegen Wasser.

Rechtsdrehende γ-Benzamino-n-valeriansäure $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Spalten der inakt. γ-Benzamino-n-valeriansäure in verd. Alkohol mit Chinin oder Chinidin, wobei die linksdrehende Form ein in Wasser schwer lösliches Salz bildet (E. FISCHER, GROH, *A.* 383, 368). — Wurde nicht rein erhalten. $[\alpha]_D^{20}$: +16,5° (in absol. Alkohol; p = 10). — Gibt beim Kochen mit Salzsäure linksdrehende γ-Amino-n-valeriansäure.

Linksdrehende γ-Benzamino-n-valeriansäure $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* s. den vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Wasser). F: 133° (korr.) (E. FISCHER, GROH, *A.* 383, 368). 1 g löst sich in ca. 200 cm³ Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: —21,9° (in Alkohol; p = 10). — Gibt beim Kochen mit 20%iger Salzsäure rechtsdrehende γ-Amino-n-valeriansäure.

Inakt. γ-Benzamino-n-valeriansäure $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 252)*. *B.* Die Benzoylierung von γ-Amino-valeriansäure ergibt in Gegenwart von Natriumbicarbonat eine bessere Ausbeute als in Gegenwart von Alkali (E. FISCHER, GROH, *A.* 383, 368).

δ-Benzamino-n-valeriansäure $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 252)*. Liefert beim Erhitzen mit Brom und rotem Phosphor saure Produkte und x.x-Dibrom-α-piperidon(?) (Syst. No. 3179) (E. FISCHER, BERGMANN, *A.* 398, 116; vgl. F., ZEMPLÉN, *B.* 42, 1024).

δ-Benzamino-n-valeriansäure-äthylester $C_{14}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Suspension von δ-Benzamino-n-valeriansäure in Alkohol (BORNWATER, *R.* 36, 281). — Krystalle. F: 26°. Siedet unter stark vermindertem Druck bei 185°.

δ-Benzamino-n-valeriansäure-amid $C_{12}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch 2-tägiges Schütteln von δ-Benzamino-n-valeriansäureäthylester mit 25%igem Ammoniak (BORNWATER, *R.* 36, 282). — Krystalle (aus Wasser). F: 181,5°.

α-[Methyl-benzoyl-amino]-methyläthylessigsäure $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Man löst das Nitril (s. u.) in kalter konzentrierter Schwefelsäure auf und gießt die Lösung auf Eis (IMMENDÖRFER, *B.* 48, 609). — Nadeln (aus Benzol). F: 164° bis 165°. — Liefert mit Thionylchlorid das Chlorid (gelbliche Krystalle).

α-[Methyl-benzoyl-amino]-methyläthylessigsäure-methylester $C_{14}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man erwärmt *α*-[Methyl-benzoyl-amino]-methyläthylessigsäure mit Thionylchlorid und kocht das entstandene Chlorid mit Methanol (IMMENDÖRFER, *B.* 48, 609). — Blättchen (aus Ligroin). F: 85—87°.

α-[Methyl-benzoyl-amino]-methyläthylessigsäure-nitril $C_{13}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CN$. *B.* Man behandelt *α*-Methylamino-methyläthylessigsäure-nitril bei 0° mit Benzoylchlorid und Soda (IMMENDÖRFER, *B.* 48, 609). — Platten (aus Alkohol). F: 81—82°.

ε-Benzamino-n-capronsäure $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 253)*. Liefert ein Chlorid, das beim Kondensieren mit Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit Eisessig und rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr [*ε*-p(?)-Toluyl-n-amyl]-amin (Syst. No. 1873) liefert (BÖTTCHER, *B.* 46, 3159).

α-[Methyl-benzoyl-amino]-diäthylessigsäure $C_{14}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man löst das Nitril (s. u.) in kalter konz. Schwefelsäure und gießt die Lösung auf Eis (IMMENDÖRFER, *B.* 48, 606). — Nadeln oder Platten (aus Benzol oder Essigester). F: 186°. — Gibt beim Kochen mit 20%iger Salzsäure *α*-Methylamino-diäthylessigsäure.

α-[Methyl-benzoyl-amino]-diäthylessigsäure-methylester $C_{15}H_{21}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man erwärmt die vorangehende Verbindung mit Thionylchlorid und kocht das entstandene Säurechlorid mit Methanol (IMMENDÖRFER, *B.* 48, 607). — Nadeln (aus Petroläther). F: 89—91°.

α-[Methyl-benzoyl-amino]-diäthylessigsäure-nitril $C_{14}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CN$. *B.* Beim Behandeln von *α*-Methylamino-diäthylessigsäurenitril mit Benzoylchlorid und Kaliumbicarbonat-Lösung (IMMENDÖRFER, *B.* 48, 606). — Platten (aus Alkohol). F: 112—112,5°.

α-Benzamino-*β*,*β*-dimethyl-buttersäure-äthylester, *α*-Benzamino-tert.-butylessigsäure-äthylester $C_{15}H_{21}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH[C(CH_3)_3] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus *α*-Amino-tert.-butyl-essigsäureäthylester und Benzoylchlorid (RICHARD, *A. ch.* [8] 21, 370). — Krystalle (aus Petroläther). F: 64°. Kp_{15}: 198—200°.

Inakt. *α*-Benzamino-allylessigsäure-äthylester $C_{14}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot CH:CH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die absolutalkoholische Lösung von inakt. *α*-Benzamino-allylessigsäure (HAMMARSTEN, *C.* 1916 II, 1144). — Nadeln (aus Petroläther). F: 54,5° (MAQUENNEscher Block). Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, ziemlich schwer in heißem Petroläther, schwer in heißem Wasser.

2-Benzamino-penten-(3)-carbonsäure-(1)(?), Benzamino-dihydrosorbinsäure $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH:CH \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$(?). *B.* Beim Schütteln von Aminodihydrosorbinsäure (Ergw. Bd. III/IV, S. 529) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (POSNER, ROHDE, *B.* 43, 2671). — Gelbliches Pulver (aus verd. Alkohol). F: 152°. Löslich in Äther, unlöslich in Wasser. Löslich in Alkalien, unlöslich in verd. Säuren.

N.N'-Dibenzoyl-cystin $C_{20}H_{20}O_6N_2S_2 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot S-]_2$ *(S. 256)*. *B.* Zur Bildung aus Cystin und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge vgl. CURTIUS, *J. pr.* [2] 95, 363. — Schuppen (aus Alkohol), Nadeln (aus Aceton). F: 180° bis 181°.

N.N'-Dibenzoyl-cystin-dimethylester $C_{22}H_{24}O_6N_2S_2 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot S-]_2$. *B.* Aus N.N'-Dibenzoyl-cystin in Methanol beim Einleiten von Chlorwasserstoff (CURTIUS, *J. pr.* [2] 95, 364). — Nadeln (aus Aceton). F: 192—193°.

N.N'-Dibenzoyl-cystin-diäthylester $C_{24}H_{28}O_6N_2S_2 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot S-]_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Suspension von N.N'-Dibenzoyl-cystin in absol. Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] 95, 363). — Nadeln (aus Essigester + Aceton). F: 185—186°. Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol.

N.N'-Dibenzoyl-cystin-dihydrazid $C_{20}H_{24}O_4N_6S_2 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO \cdot NH \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot S-]_2$. *B.* Aus N.N'-Dibenzoyl-cystin-diäthylester und Hydrazinhydrat

(CURTIUS, *J. pr.* [2] 95, 365). — Krystalle (aus Anilin). F: 206—207°. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln.

N.N'-Dibenzoyl-cystin-bis-benzalhydrazid $C_{34}H_{32}O_4N_6S_2 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO \cdot NH \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot S-]_2$. *B.* Beim Erwärmen von N.N'-Dibenzoyl-cystin-dihydrazid mit Benzaldehyd (CURTIUS, *J. pr.* [2] 95, 365). — Weißes Pulver. F: 228—230°. Unlöslich in Alkohol, Benzol und Chloroform.

N.N'-Dibenzoyl-cystin-diazid $C_{20}H_{18}O_4N_8S_2 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO \cdot N_3) \cdot CH_2 \cdot S-]_2$. *B.* Beim Behandeln von N.N'-Dibenzoyl-cystin-dihydrazid mit Natriumnitrit in verd. Salzsäure oder Essigsäure (CURTIUS, *J. pr.* [2] 95, 366). — Wurde nicht rein erhalten. Weiße Masse.

Inakt. δ-Oxy-α-benzamino-n-valeriansäure $C_{12}H_{15}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ *(S. 257)*. *B.* Durch Behandeln von inakt. δ-Amino-α-benzamino-n-valeriansäure (S. 119) mit Bariumnitrit in sehr schwach salzsaurer Lösung unter vermindertem Druck (SÖRENSEN, *B.* 43, 646; S., HÖYRUP, ANDERSEN, *H.* 76, 55). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: ca. 160° (MAQUENNEscher Block); die Schmelzpunktsangabe 170° (H. 56, 291) beruht auf einem Irrtum.

Inakt. α-Oxy-δ-benzamino-n-valeriansäure $C_{12}H_{15}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandeln von inakt. α-Amino-δ-benzamino-n-valeriansäure (S. 119) mit Bariumnitrit in sehr schwach salzsaurer Lösung unter vermindertem Druck (SÖRENSEN, *B.* 43, 647; S., HÖYRUP, ANDERSEN, *H.* 76, 71). — Nadeln oder Prismen (aus Benzol). F: ca. 85° (MAQUENNEscher Block). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Benzol. — $Ba(C_{12}H_{14}O_4N)_2$. Blätter oder Nadeln (aus verd. Alkohol). Schwer löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol.

γ.δ-Dioxy-α-benzamino-n-valeriansäure $C_{12}H_{15}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Man behandelt inakt. γ.δ-Dibrom-α-benzamino-n-valeriansäure (S. 113) oder das Lacton der δ-Brom-γ-oxy-α-benzamino-n-valeriansäure (Syst. No. 2643) mit überschüssigem Barytwasser (HAMMARSTEN, *C.* 1916 II, 1144). — Geht beim Kochen mit $^n/_5$-Schwefelsäure in das Lacton (5-Oxo-4-benzamino-2-oxymethyl-tetrahydrofuran, Syst. No. 2644) über.

Benzamino-malonsäure $C_{10}H_9O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Man schüttelt das Kaliumsalz der Aminomalonsäure in wäßr. Lösung mit Benzoylchlorid und Kaliumbicarbonat (HAAS, *Bio. Z.* 76, 84). — Spaltet bei 140° CO_2 ab unter Bildung von Hippursäure.

Benzoyl-l-asparaginsäure $C_{11}H_{11}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 258)*. F: 184—185° (PAULY, WEIR, *B.* 43, 665). Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 25°: P., W. Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe bei 25°: $5{,}3' \times 10^{-4}$ (P., W.). — Gibt mit Acetylchlorid bei 65—70° das Anhydrid (Syst. No. 2643).

Benzoyl-[l-asparaginsäure]-α-methylester $C_{12}H_{13}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man kocht das Anhydrid der Benzoyl-l-asparaginsäure (Syst. No. 2643) mit Methanol (PAULY, WEIR, *B.* 43, 665). — Nadeln (aus Benzol). F: 123—124°. Leicht löslich in Alkoholen und Aceton, schwerer in Wasser, Äther und Benzol. Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 25°: P., W. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1{,}86 \times 10^{-4}$.

Benzoyl-[l-asparaginsäure]-β-methylester $C_{12}H_{13}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Verseifen von Benzoyl-[l-asparaginsäure]-dimethylester mit der berechneten Menge KOH in Methanol bei Zimmertemperatur (PAULY, WEIR, *B.* 43, 669). — Täfelchen (aus Wasser). F: 154° (korr.). Löslich in Alkohol, Äther, Aceton, heißem Benzol und heißem Wasser. Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 25°: P., W. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $5{,}00 \times 10^{-4}$.

Benzoyl-[l-asparaginsäure]-dimethylester $C_{12}H_{15}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 258)*. *B.* Aus dem Silbersalz der Benzoyl-l-asparaginsäure und 2 Mol Methyljodid in Äther (PAULY, WEIR, *B.* 43, 669). Beim Kochen einer mit Chlorwasserstoff fast gesättigten Lösung von Benzoyl-l-asparaginsäure in Methanol (P., W.). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 92,5° (korr.). Löslich in den meisten Lösungsmitteln außer Wasser. — Gibt beim Behandeln mit der berechneten Menge KOH in Methanol bei Zimmertemperatur Benzoyl-[l-asparaginsäure]-β-methylester.

Benzoyl-[l-asparaginsäure]-α-methylester-β-chlorid $C_{12}H_{12}O_4NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf eine Suspension von Benzoyl-[l-asparaginsäure]-α-methylester in Acetylchlorid (PAULY, WEIR, *B.* 43, 666). — Nadeln. F: 143—144°. Leicht löslich in Benzol, Aceton, Eisessig und Chloroform, schwer in Äther und Ligroin. — Zersetzt sich allmählich an der Luft.

Benzoyl-[l-asparaginsäure]-β-monoamid, Benzoyl-l-asparagin $C_{11}H_{12}O_4N_2$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus l-Asparagin und Benzoylchlorid in Wasser in Gegenwart von Natriumbicarbonat, neben Benzoyl-l-asparaginsäure (PAULY, WEIR, *B.* 43, 667). — Wurde nicht rein erhalten. Nadeln (aus Wasser). F: 190—196°.

Ein Monoamid der Benzoyl-l-asparaginsäure entsteht auch bei der Einw. von konz. Ammoniak auf das Anhydrid der Benzoyl-l-asparaginsäure (P., W., *B.* 43, 668). — Nadeln (aus Eisessig oder Wasser). F: 211—212°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln.

Benzoyl-[l-asparaginsäure]-α-methylester-β-amid $C_{12}H_{14}O_4N_2$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Eintragen von Benzoyl-[l-asparaginsäure]-α-methylester-β-chlorid in konz. Ammoniumcarbonat-Lösung (PAULY, WEIR, *B.* 43, 667). Beim Behandeln des Silbersalzes von Benzoyl-l-asparagin mit Methyljodid in Ligroin (P., W.). — Nadeln (aus Aceton). F: 184°. Löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig und Wasser, sehr wenig löslich in Äther und Benzol. $[\alpha]_D^{20}$: —14,0° (in Methanol; c = 2,1).

h) Kupplungsprodukte aus Benzamid und acyclischen Oxo- und Oxy-oxocarbonsäuren.

Oxy-benzamino-essigsäure, Benzamino-glykolsäure, Oxyhippursäure $C_9H_9O_4N$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Brom und rotem Phosphor auf Hippursäure in Tetrachlorkohlenstoff und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasser (HAAS, *Soc.* 101, 1256). — Schwach aromatisch riechende Tafeln (aus Wasser). Schmilzt unter Aufschäumen bei 145—150° und wird dann wieder fest (H., *Soc.* 101, 1257). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Aceton, unlöslich in Chloroform, Benzol, Petroläther und Essigester (H., *Soc.* 101, 1257). — Zerfällt bei 150—160° in Bis-benzamino-essigsäure und geringe Mengen Benzamid, Hippursäure, Glyoxylsäure, Ameisensäure und CO_2 (H., *Soc.* 103, 1305). Wird äußerst leicht zu Benzamid und Glyoxylsäure hydrolysiert (H., *Soc.* 101, 1257, 1258). — $AgC_9H_8O_4N$. — $Ca(C_9H_8O_4N)_2$. Prismen (aus Wasser) (H., *Soc.* 101, 1257).

Oxy-benzamino-essigsäuremethylester, Benzamino-glykolsäure-methylester, Oxyhippursäure-methylester $C_{10}H_{11}O_4N$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt das Silbersalz der Oxyhippursäure mit Methyljodid in Benzol (HAAS, *Soc.* 101, 1257). — Schwach aromatisch riechende Tafeln (aus Benzol + Petroläther). F: 114—116°. Löslich in heißem Wasser und in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

Oxy-benzamino-essigsäureamid, Benzamino-glykolsäureamid, Oxyhippursäure-amid $C_9H_{10}O_3N_2$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man behandelt Hippursäure in Tetrachlorkohlenstoff mit Brom und rotem Phosphor, leitet Ammoniak in die äther. Suspension des Reaktionsproduktes und krystallisiert die entstandene Substanz aus heißem Wasser um (HAAS, *Soc.* 101, 1257). — Nadeln (aus Wasser). F: 170—171°. Schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

Bis-benzamino-essigsäure $C_{18}H_{14}O_4N_2$ = $(C_6H_5 \cdot CO \cdot NH)_2CH \cdot CO_2H$ *(S. 259)*. *B.* Beim Erhitzen von Oxyhippursäure auf 150—160° (HAAS, *Soc.* 103, 1305). — Nadeln (aus Eisessig). F: 234°. Schwer löslich in siedendem Eisessig oder Alkohol, sehr schwer in siedendem Wasser oder Aceton, unlöslich in den meisten anderen Lösungsmitteln. — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure und Alkohol auf 140° entstehen Glyoxylsäure, Ammoniumchlorid, Benzoesäureäthylester und geringe Mengen Bis-benzamino-essigsäureäthylester. — $NH_4C_{16}H_{13}O_4N_2$. Nadeln (aus Alkohol + Petroläther). F: 200—203° (Zers.). Löslich in Wasser und Alkohol. — $AgC_{16}H_{13}O_4N_2$. Krystallinisch. — $Ca(C_{16}H_{13}O_4N_2)_2$. Krystallinisch.

Bis-benzamino-essigsäuremethylester $C_{17}H_{16}O_4N_2$ = $(C_6H_5 \cdot CO \cdot NH)_2CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt das Silbersalz der Bis-benzamino-essigsäure mit Methyljodid in Benzol (HAAS, *Soc.* 103, 1306). — Nadeln (aus Chloroform + Aceton). F: 224—225°. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Bis-benzamino-essigsäureäthylester $C_{18}H_{18}O_4N_2$ = $(C_6H_5 \cdot CO \cdot NH)_2CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von Bis-benzamino-essigsäure mit alkoh. Salzsäure auf 130° (HAAS, *Soc.* 103, 1306). — Tafeln (aus Eisessig). F: 205—207°. Löslich in heißem Alkohol und Aceton, schwer löslich in Chloroform und Benzol.

[α-Benzamino-isobutyryl]-acetonitril $C_{13}H_{14}O_2N_2$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Beim Kochen von [α-Benzamino-isobutyryl]-cyanessigsäureäthylester (S. 117) mit verd. Salzsäure (GABRIEL, *B.* 46, 1355). — Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol, Methanol, Aceton und Essigester. Wird aus den alkal. Lösungen durch Salmiak ausgefällt.

Hippuryl-malonsäurediäthylester $C_{16}H_{19}O_6N$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Hippurylchlorid und Natrium-malonester in Äther (SCHEIBER, RECKLEBEN, *B.* 46, 2417; PLATTS, vgl. GABRIEL, *B.* 46, 1323 Anm. 1). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 85° (SCH., R.). Löslich in Alkalien. — Liefert mit Phenylhydrazin 1-Phenyl-3-benz-

aminomethyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 3778) (Sch., R.). — Gibt eine Färbung mit Eisenchlorid (Sch., R.).

Hippuryl-cyanessigsäureäthylester $C_{14}H_{14}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Bromtitration: Scheiber, Reckleben, *B.* 46, 2420. — *B.* Aus Hippurylchlorid und Natrium-cyanessigester bei Zimmertemperatur (Sch., R., *B.* 46, 2419). — Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 139°. Löslich in Natronlauge. — Liefert mit Phenylhydrazin in kaltem Eisessig ein bei ca. 107° schmelzendes Additionsprodukt, das bei weiterem Erhitzen in Hippursäure-phenylhydrazid übergeht. — Gibt mit Eisenchlorid eine starke Färbung.

[α-Benzamino-isobutyryl]-cyanessigsäure-äthylester $C_{16}H_{18}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Schütteln von α-Benzamino-isobuttersäure-chlorid mit Natrium-cyanessigester in Benzol (Gabriel, *B.* 46, 1354). — Rhomboeder (aus Alkohol). F: 165°. — Gibt beim Kochen mit verd. Salzsäure [α-Benzamino-isobutyryl]-acetonitril. — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine kirschrote Färbung. — Ammoniumsalz. Nadeln.

[α-(Methyl-benzoyl-amino)-isobutyryl]-malonsäure-dimethylester $C_{17}H_{21}O_6N = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Chlorid der α-[Methyl-benzoyl-amino]-isobuttersäure (S. 113) und Natrium-malonsäuredimethylester in Benzol (Gabriel, *B.* 46, 1357). — Säulen (aus Essigester). F: ca. 125° (Zers.). Verflüssigt sich schon bei 100° nach längerem Erhitzen. — Wird beim Kochen mit Wasser in Malonsäuredimethylester und α-[Methyl-benzoyl-amino]-isobuttersäure gespalten. Beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure entsteht α.α.N-Trimethyl-α'-phenyl-β-pyrrolon (Syst. No. 3184).

[α-(Äthyl-benzoyl-amino)-isobutyryl]-malonsäure-dimethylester $C_{18}H_{23}O_6N = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(C_2H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Man schüttelt das Chlorid der α-[Äthyl-benzoyl-amino]-isobuttersäure mit Natrium-malonsäuredimethylester in Benzol bei 38° (Immendörfer, *B.* 48, 612). — Krystalle (aus Ligroin). F: 111—113°. — Liefert beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure N-Äthyl-α.α-dimethyl-α'-phenyl-β-pyrrolon (Syst. No. 3184).

[α-(Methyl-benzoyl-amino)-α-methyl-butyryl]-malonsäure-dimethylester $C_{19}H_{25}O_6N = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Chlorid der α-[Methyl-benzoyl-amino]-methyläthylessigsäure und Natrium-malonsäuredimethylester in Benzol bei 38° (Immendörfer, *B.* 48, 610). — Platten (aus Ligroin). F: 112° (bei langsamem Erhitzen), 116—118° (bei raschem Erhitzen). — Gibt beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) α.N-Dimethyl-α-äthyl-α'-phenyl-β-pyrrolon (Syst. No. 3184).

[α-(Methyl-benzoyl-amino)-α-äthyl-butyryl]-malonsäure-dimethylester $C_{20}H_{27}O_6N = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Man erwärmt α-[Methyl-benzoyl-amino]-diäthylessigsäure mit Thionylchlorid und schüttelt das erhaltene Säurechlorid mit Natrium-malonsäuredimethylester in Benzol bei 38° (Immendörfer, *B.* 48, 607). — Krystalle (aus Ligroin). F: 106—108°. — Gibt beim Erhitzen mit Wasser α-[Methyl-benzoyl-amino]-diäthylessigsäure zurück. Liefert beim Erwärmen mit wäßr. Jodwasserstoffsäure N-Methyl-α.α-diäthyl-α'-phenyl-β-pyrrolon (Syst. No. 3184).

i) Kupplungsprodukt aus Benzamid und einer acyclischen Oxy-sulfonsäure.

β-Benzamino-äthan-α-sulfonsäure, N-Benzoyl-taurin $C_9H_{11}O_4NS = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$. *B.* Man erwärmt eine Lösung von 2-Phenyl-thiazolin in Salzsäure mit Bromwasser (Gabriel, Heymann, *B.* 23, 159). — Tafeln (aus Essigester). F: 165—166,5° (G., Colman, *B.* 44, 3630). Leicht löslich in Alkohol und Wasser. — Zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 150—160° in Taurin und Benzoesäure (G., H.). — $AgC_9H_{10}O_4NS$. Blättchen (G., H.).

k) Kupplungsprodukte aus Benzamid und acyclischen Oxyaminen, Amino-carbonsäuren und Amino-oxy-carbonsäuren.

α-Amino-γ-benzamino-propan, N-Monobenzoyl-trimethylendiamin $C_{10}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Phenyl-3.4.5.6-tetrahydropyrimidin mit verd. Ammoniak auf 80°; Reinigung über das Oxalat (Branch, Titherley, *Soc.* 101, 2350). — Prismen. F: 46°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Chloroform und Benzol, schwer in Äther. — Hydrochlorid. Tafeln. — $2C_{10}H_{14}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle (aus Wasser). F: 194° (Zers.). Löslich in siedendem Alkohol. — Oxalat $2C_{10}H_{14}ON_2 + C_2H_2O_4$. Nadeln (aus Methanol). F: 196° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Saures Oxalat. Krystalle. Leicht löslich in Alkohol. — $2C_{10}H_{14}ON_2 + H_2CO_3$. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol.

α-Methylenamino-γ-benzamino-propan, N-Methylen-N'-benzoyl-trimethylendiamin $C_{11}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N{:}CH_2$. *B.* Ein Polymeres dieser Verbindung entsteht aus N-Monobenzoyl-trimethylendiamin und Formaldehyd in wäßr. Lösung

bei gewöhnlicher Temperatur (TITHERLEY, BRANCH, *Soc.* 103, 338). — Öl, das sich allmählich in eine spröde, glasartige Masse verwandelt. Das feste Produkt ist sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Benzol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser und Petroläther. — Wird beim Kochen mit Wasser in die Ausgangsmaterialien gespalten. Wandelt sich bei Einw. von Salzsäure in verd. Alkohol in das Hydrochlorid des desmotropen 1-Benzoyl-hexahydropyrimidins um.

α.γ-Bis-benzamino-propan, N.N'-Dibenzoyl-trimethylendiamin $C_{17}H_{18}O_2N_2$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 262)*. *B.* Durch Behandeln von N-Monobenzoyl-trimethylendiamin mit Benzoylchlorid und Alkali (BRANCH, TITHERLEY, *Soc.* 101, 2352). Beim Erhitzen von N.N.N'-Tribenzoyl-trimethylendiamin mit 10%igem wäßr. Alkali (B., T., *Soc.* 101, 2350). — F: 151° (B., T.). — Die Lösung in konz. Salzsäure liefert mit überschüssiger 40%iger Formaldehyd-Lösung 1.3-Dibenzoyl-hexahydropyrimidin (T., B., *Soc.* 103, 339).

N.N.N'-Tribenzoyl-trimethylendiamin $C_{24}H_{22}O_3N_2$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid und Alkali auf 2-Phenyl-3.4.5.6-tetrahydro-pyrimidin (BRANCH, TITHERLEY, *Soc.* 101, 2349). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 144°. Leicht löslich in Benzol, löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther. — Läßt sich mit 10%igem wäßrigem Alkali bei 100° zu N.N'-Dibenzoyl-trimethylendiamin hydrolysieren.

α.δ-Bis-benzamino-butan, N.N'-Dibenzoyl-tetramethylendiamin $C_{18}H_{20}O_2N_2$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 262)*. Blättchen. F: 179—180° (korr.) (E. FISCHER, *B.* 46, 2505).

α-Dimethylamino-ε-benzamino-pentan, N.N-Dimethyl-N'-benzoyl-pentamethylendiamin $C_{14}H_{22}ON_2$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von N.N-Dimethyl-pentamethylendiamin mit Benzoylchlorid und Alkali (v. BRAUN, *A.* 382, 43). Bei der Destillation von Trimethyl-[ε-benzamino-n-amyl]-ammoniumhydroxyd unter vermindertem Druck, neben anderen Produkten (v. B., *B.* 43, 2868). Beim Erwärmen von N-[ε-Chlor-n-amyl]-benzamid oder besser N-[ε-Jod-n-amyl]-benzamid mit unverd. oder in Wasser gelöstem Dimethylamin (v. B., *B.* 43, 2872). — Fast farblose Flüssigkeit. Kp_{10}: 220—225°. Leicht löslich in Alkohol. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° N.N-Dimethyl-pentamethylendiamin. Liefert ein öliges Pikrat.

Trimethyl-[ε-benzamino-n-amyl]-ammoniumhydroxyd $C_{15}H_{26}O_2N_2$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Man stellt durch Erwärmen von N-[ε-Jod-n-amyl]-benzamid mit Trimethylamin in verd. Alkohol das Jodid dar und behandelt dieses mit Silberoxyd (v. BRAUN, *B.* 43, 2868). Das Jodid entsteht auch aus N.N-Dimethyl-N'-benzoyl-pentamethylendiamin und Methyljodid (v. B.). — Zähe Masse. — Liefert bei der Destillation unter vermindertem Druck N.N-Dimethyl-N'-benzoyl-pentamethylendiamin, N-[δ-Pentenyl]-benzamid, Trimethylamin, Methanol und Wasser (v. B., *B.* 43, 2865, 2868; vgl. *A.* 382, 40). Das Chlorid liefert bei längerem Erwärmen mit rauchender Salzsäure auf 150—160° Trimethyl-[ε-amino-n-amyl]-ammoniumchlorid (v. B., *A.* 382, 41). — Chlorid $C_{15}H_{25}ON_2Cl$. *B.* Durch Behandeln des Jodids mit Silberchlorid (v. B., *B.* 43, 2868). Aus N-[ε-Chlor-n-amyl]-benzamid und Trimethylamin in Alkohol (v. B.). Sirup. Leicht löslich in Alkohol. — $2C_{15}H_{25}ON_2Cl + PtCl_4$. F: 198° (v. B.). — Jodid $C_{15}H_{25}ON_2I$. *B.* s. o. Krystalle. F: 189° (v. B., *B.* 43, 2868). Schwer löslich in heißem Alkohol.

α-Diäthylamino-ε-benzamino-pentan, N.N-Diäthyl-N'-benzoyl-pentamethylendiamin $C_{16}H_{26}ON_2$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erwärmen von N-[ε-Jod-n-amyl]-benzamid mit Diäthylamin (v. BRAUN, *B.* 43, 2873). — Dicke Flüssigkeit. Erstarrt bei 0° zu einer festen Masse, die bei Zimmertemperatur schmilzt. Kp_{10}: 232—234°. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° N.N-Diäthyl-pentamethylendiamin. Liefert ein öliges Pikrat und ein öliges Jodmethylat.

α-Diisobutylamino-ε-benzamino-pentan, N.N-Diisobutyl-N'-benzoyl-pentamethylendiamin $C_{20}H_{34}ON_2$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot N[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Beim Erwärmen von N-[ε-Jod-n-amyl]-benzamid mit Diisobutylamin (v. BRAUN, *B.* 43, 2874). — Kp_{10}: 250° (geringe Zers.). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° N.N-Diisobutyl-pentamethylendiamin.

Dimethyl-bis-[ε-benzamino-n-amyl]-ammoniumhydroxyd $C_{26}H_{39}O_3N_3$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_5 \cdot N(CH_3)_2(OH) \cdot [CH_2]_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Das Jodid entsteht bei der Einw. von N-[ε-Jod-n-amyl]-benzamid auf N.N-Dimethyl-N'-benzoyl-pentamethylendiamin (v. BRAUN, *B.* 43, 2876) und neben diesem beim Erwärmen von N-[ε-Jod-n-amyl]-benzamid mit Dimethylamin (v. B., *B.* 43, 2872). — Chlorid. *B.* Durch Behandeln des Jodids mit Silberchlorid (v. B.). Zähflüssig. — Jodid $C_{26}H_{38}O_2N_3I$. Krystalle (aus Wasser). F: 162°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Liefert mit rauchender Jodwasserstoffsäure bei 160° Dimethyl-bis-[ε-amino-n-amyl]-ammoniumjodid.

α.δ-Bis-benzamino-octan, N.N'-Dibenzoyl-oktamethylendiamin $C_{22}H_{28}O_2N_2$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 264)*. *B.* Man reduziert Korksäuredinitril mit Natrium und Alkohol und behandelt das Reduktionsprodukt mit Benzoylchlorid (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* 46, 230). — Gibt beim Zusammenschmelzen mit 2 Mol Phosphorpentachlorid und Destillieren des Reaktionsproduktes unter 0,1 mm Druck 1.8-Dichloroctan, Benzonitril und N-[δ-Chlor-n-octyl]-benzamid.

α.ι-Bis-benzamino-nonan, N.N'-Dibenzoyl-enneamethylendiamin $C_{23}H_{30}O_2N_2$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 264)*. F: 121° (v. BRAUN, DANZIGER, *B.* 45, 1971). — Gibt beim Zusammenschmelzen mit 2 Mol Phosphorpentachlorid und Destillieren des Reaktionsgemisches unter vermindertem Druck Benzonitril, 1.9-Dichlor-nonan und N-[ι-Chlor-n-nonyl]-benzamid.

α.λ-Bis-benzamino-undecan, N.N'-Dibenzoyl-undekamethylendiamin $C_{25}H_{34}O_2N_2$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_9 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Undekamethylendiamin und Benzoylchlorid (v. BRAUN, DANZIGER, *B.* 45, 1976). — Krystalle (aus Alkohol). F: 112°. — Gibt beim Verschmelzen mit 2 Mol Phosphorpentachlorid und Destillieren des Reaktionsgemisches unter vermindertem Druck Benzonitril, 1.11-Dichlor-undecan und N-[λ-Chlor-n-undecyl]-benzamid.

α.μ-Bis-benzamino-dodecan, N.N'-Dibenzoyl-dodekamethylendiamin $C_{26}H_{36}O_2N_2$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 264)*. Gibt beim Destillieren mit Phosphorpentachlorid unter vermindertem Druck Benzonitril, 1.12-Dichlor-dodecan und N-[μ-Chlor-n-dodecyl]-benzamid (v. BRAUN, SOBECKI, *B.* 44, 1474; v. B., DEUTSCH, *B.* 46, 231).

α.β-Bis-benzamino-α-propylen $C_{17}H_{16}O_2N_2$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH : C(CH_2) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 264)*. *B.* Aus der Verbindung $C_{18}H_{16}O_2N_2$ (s. bei 4-Methyl-imidazol, Syst. No. 3466), die beim Behandeln von 4-Methyl-imidazol mit Benzoylchlorid und Sodalösung entsteht, durch Einw. von kalter Natronlauge oder durch Kochen mit Wasser (GERNGROSS, *B.* 46, 1917). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 142° (SJOLLEMA, KAM, *R.* 36, 189), 144° (Zers.) (G.). Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Chloroform, heißem Benzol, 70%igem Alkohol und Essigester, schwer löslich in Ligroin (G.).

Inaktive δ-Amino-α-benzamino-n-valeriansäure, Nα-Benzoyl-dl-ornithin $C_{12}H_{16}O_3N_2$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von dl-Ornithursäure mit Barytwasser auf dem Wasserbad (SÖRENSEN, *B.* 43, 645; S., HÖYRUP, ANDERSEN, *H.* 76, 52). — Krystalle (aus Wasser). F: 264—267° (MAQUENNEscher Block). Ziemlich schwer löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol und Äther (S., H., A.). — Liefert beim Behandeln mit Bariumnitrit in sehr schwach salzsaurer Lösung unter vermindertem Druck δ-Oxy-α-benzamino-n-valeriansäure (S.; S., H., A.). Bei der Einw. von Cyanamid in Barytwasser erhält man α-Benzamino-δ-guanidino-n-valeriansäure (S.; S., H., A.).

Inaktive α-Amino-δ-benzamino-n-valeriansäure, Nδ-Benzoyl-dl-ornithin $C_{12}H_{16}O_3N_2$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ *(S. 266)*. F: 285—288° (MAQUENNEscher Block) (SÖRENSEN, *B.* 43, 646; S., HÖYRUP, ANDERSEN, *H.* 76, 71). Schwer löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol und Äther (S., H., A.). — Liefert in sehr schwach salzsaurer Lösung beim Behandeln mit Bariumnitrit unter vermindertem Druck α-Oxy-δ-benzamino-n-valeriansäure. Bei der Einw. von Cyanamid in Barytwasser erhält man δ-Benzamino-α-guanidino-n-valeriansäure.

Inaktiver α-Amino-δ-benzamino-n-valeriansäureäthylester $C_{14}H_{20}O_3N_2$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Suspension von Nδ-Benzoyl-dl-ornithin (BORNWATER, *R.* 36, 283). — $C_{14}H_{20}O_3N_2$ + HCl. Weißes Pulver.

Inaktive α.δ-Bis-benzamino-n-valeriansäure, N.N'-Dibenzoyl-dl-ornithin, dl-Ornithursäure $C_{19}H_{20}O_4N_2$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 266)*. Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure Nδ-Benzoyl-dl-ornithin (s. o.) (E. FISCHER, *B.* 34, 463; SÖRENSEN, *B.* 43, 645; S., HÖYRUP, ANDERSEN, *H.* 76, 69), beim Erwärmen mit Barytwasser Nα-Benzoyl-dl-ornithin (s. o.) (S.; S., H., A., *H.* 76, 52).

Inaktive δ-Benzamino-α-guanidino-n-valeriansäure $C_{13}H_{18}O_3N_4$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$. *B.* Bei längerer Einw. von Cyanamid auf Nδ-Benzoyl-dl-ornithin in Barytwasser (SÖRENSEN, *B.* 43, 649; S., HÖYRUP, ANDERSEN, *H.* 76, 79). — Mikrokospische Nadeln + 3 H_2O (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 175—180° (MAQUENNEscher Block) (S.). Ziemlich leicht löslich in warmem Wasser, schwer in kaltem Wasser, sehr schwer in Alkohol und Äther (S., H., A.). — Gibt mit 33%iger Salzsäure bei 140—150° 5-[γ-Amino-propyl]-hydantoin-imid-(2) (Syst. No. 3774) (S., H., A.).

Inaktive α-Benzamino-δ-guanidino-n-valeriansäure, Nα-Benzoyl-dl-arginin $C_{13}H_{18}O_3N_4$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$. *B.* Durch Aufbewahren von inakt. δ-Amino-α-benzamino-n-valeriansäure mit Cyanamid in Barytwasser

(Sörensen, *B.* 43, 648; S., Höyrup, Andersen, *H.* 76, 60). Durch Benzoylieren von dl-Argininearbonat (S., H., A.). — Prismen oder Tafeln (aus Wasser). F: ca. 315° (Zers.) (Maquennescher Block). Leicht löslich in verd. Schwefelsäure und Salzsäure, schwer in neutralen oder alkalischen Lösungsmitteln (S., H., A.). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 140—150° dl-Arginin.

Inaktive *ε*-Benzamino-*α*-guanidino-n-capronsäure $C_{14}H_{20}O_3N_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot[CH_2]_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Aus *α*-Brom-*ε*-benzamino-n-capronsäure und Guanidin in Wasser (E. Fischer, Zemplén, *B.* 43, 935). — Biegsame Nadeln (aus Wasser). F: 236—241° (korr.) (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, sehr wenig in Äther. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure 5-[*δ*-Amino-butyl]-hydantoin-imid-(2) (Syst. No. 3774).

α.γ.δ-Tris-benzamino-allylessigsäure-methylester $C_{37}H_{35}O_5N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH:C(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln von Histidin-methylester mit Benzoylchlorid in Sodalösung (Kossel, Edlbacher, *H.* 93, 397). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: ca. 219°. Leicht löslich in Eisessig, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther. Löslich in warmen wäßr. Alkalien und konz. Salzsäure. — Liefert beim Erhitzen eine Verbindung, die mit Diazobenzolsulfonsäure und Alkalicarbonat eine rote Färbung gibt. Wird durch Permanganat und Soda oxydiert. Addiert nur schwer Brom.

γ-Oxy-*δ*-amino-*α*-benzamino-n-valeriansäure, *γ*-Oxy-N^α-benzoyl-ornithin $C_{12}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von *β'*-Oxy-*β*-benzamino-*α*-piperidon mit Barytwasser (Hammarsten, *C.* 1916 II, 1145). — Nadeln (aus Wasser). F: 255—256° (Maquennescher Block). Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absol. Alkohol. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure *γ*-Oxy-ornithin.

l) Kupplungsprodukte aus Benzamid und anorganischen Säuren vom Typus $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot Ac$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot NR\cdot Ac$.

N-Chlor-benzamid, Benz-chloramid $C_7H_6ONCl = C_6H_5\cdot CO\cdot NHCl$ *(S. 268). Darst.* Durch stundenlanges Einleiten von Chlor in eine wäßr. Suspension von Benzamid (Datta, Ghosh, *Am. Soc.* 35, 1044). Durch Einw. von N-Chlor-carbamidsäureäthylester auf fein gepulvertes Benzamid in wenig Wasser (D., Gupta, *Am. Soc.* 36, 389). — Nadeln (aus Wasser). F: 116° (D., Gh.; D., Gu.). — Gibt mit Anthranilsäure in überschüssiger Sodalösung beim Erwärmen N-Phenyl-N'-[2-carboxy-phenyl]-harnstoff; daneben entsteht N-Phenyl-N'-benzoyl-harnstoff (J. D. Riedel, *C.* 1912 I, 1773).

N-Chlor-benzal-bis-benzamid $C_{21}H_{17}O_2N_2Cl = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot NCl\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von Benzal-bis-benzamid mit Chlorkalk-Lösung, Essigsäure und Chloroform (Chattaway, Swinton, *Soc.* 101, 1208). — Nadeln (aus Chloroform). F: 117°. Zersetzt sich bei 140—150°. — Macht aus mit Essigsäure angesäuerter Kaliumjodid-Lösung Jod frei. Wird beim Erhitzen mit konz. Kalilauge unter Bildung von Benzaldehyd, Anilin und Benzamid zersetzt.

N-Brom-benzamid, Benz-bromamid $C_7H_6ONBr = C_6H_5\cdot CO\cdot NHBr$ *(S. 268). B.* Aus Benzamid in 95%igem Alkohol durch Zufügen von wäßr. HOBr-Lösung (Boismenu, *C. r.* 153, 679; *A. ch.* [9] 9, 176). — *Darst.* Man versetzt eine Lösung von 12 g Benzamid und 16 g Brom in 160 g Chloroform bei 40° unter Umrühren mit einer Lösung von 5,6 g KOH in 30 cm³ Wasser (Mauguin, *A. ch.* [8] 22, 309). — Krystalle (aus Chloroform). F: ca. 130° (Zers.) (B., *A. ch.* [9] 9, 176; *C.* 1912 II, 103). Sehr wenig löslich in Wasser, schwer in Petroläther, löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Essigester und warmem Chloroform (B.). — Macht aus angesäuerter Kaliumjodid-Lösung Jod frei (B.). Gibt beim Umsetzen mit Phenylmagnesiumbromid und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit verd. Salzsäure eine geringe Menge von bromwasserstoffsaurem Benzophenonimid (Moore, *B.* 43, 565).

Methandisulfonsäure-amid-benzoylamid, Methionsäure-amid-benzoylamid $C_9H_{10}O_5N_2S_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Beim Schütteln von Methionsäure-diamid mit Benzoylchlorid und Natronlauge (Schroeter, *A.* 418, 214). — Blättchen (aus Wasser oder Alkohol). F: 216°. Verhält sich bei der Titration gegen Methylorange wie eine einbasische Säure.

m) Verbindungen, die sich von der Isoform des Benzamids $C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot OH$ ableiten.

Benziminomethyläther $C_8H_9ON = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 270).* Zersetzung durch Wasser bei 25° unter der katalytischen Wirkung von Säuren, Salzen und Ammoniak: Stieglitz, *Am. Soc.* 32, 221; 34, 1693.

Benziminoäthyläther $C_9H_{11}ON = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C_2H_5$ *(S. 271). B.* Durch Erhitzen von Benzamid mit Äthyljodid in Gegenwart von wenig Cuprooxyd, Bleioxyd oder wasser-

freiem Kaliumcarbonat (MATSUI, *C.* 1911 I, 981). [Das Hydrochlorid entsteht .... (PINNER .... S. 53]; MARSHALL, HARRISON, ACREE, *Am.* 49, 397). Gleichgewicht der Reaktion $C_6H_5 \cdot CN + C_2H_5 \cdot OH \rightleftharpoons C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$ in Gegenwart von Natriumäthylat bei 25°, auch in Gegenwart von Neutralsalzen: MARSHALL, ACREE, *Am.* 49, 134; MAR., H., A., *Am.* 49, 400. Geschwindigkeit der Zersetzung des Hydrochlorids durch Wasser bei 25°, auch in Gegenwart von Kaliumchlorid: STIEGLITZ, *Am. Soc.* 34, 1690. Liefert mit Salmiak in unverdünntem Zustand oder in alkoh. Lösung Benzamidinhydrochlorid (KNORR, *B.* 50, 235).

N-Methyl-benzimidchlorid $C_8H_8NCl = C_6H_5 \cdot CCl:N \cdot CH_3$ *(S. 274)*. Gelbliches Öl. Kp_{20}: 112° (MUMM, VOLQUARTZ, HESSE, *B.* 47, 755). — Die Lösung in Ligroin liefert beim Behandeln mit konz. Kaliumcyanid-Lösung α-Methylimino-phenylessigsäurenitril.

N-Benzoyl-benzimidchlorid $C_{14}H_{10}ONCl = C_6H_5 \cdot CCl:N \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 274)*. *B.* Beim Schütteln einer Mischung von Dibenzamid und Phosphorpentachlorid in Chloroform (TITHERLEY, WORRALL, *Soc.* 97, 840). — Prismen (aus Petroläther). F: 87°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Aceton, löslich in Eisessig, ziemlich schwer löslich in Alkohol. — Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Benzoylchlorid und Benzonitril. Beim Kochen mit Wasser entstehen Benzoesäure und Benzonitril. Beim Aufbewahren an feuchter Luft erhält man ca. 60% Dibenzamid. Dibenzamid entsteht auch bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf N-Benzoyl-benzimidchlorid.

n) Benzonitril.

Benzoesäurenitril, Benzonitril, Phenylcyanid $C_7H_5N = C_6H_5 \cdot CN$ *(S. 275)*. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten beim Erhitzen eines Gemisches von Ammoniak, Acetylen und Wasserstoff auf 650° (R. MEYER, WESCHE, *B.* 50, 434). [Durch Einleiten von Dicyan in siedendes Benzol bei Gegenwart von $AlCl_3$ (DESGREZ, *Bl.* [3] 13, 736)] neben überwiegenden Mengen Benzoylcyanid (VORLÄNDER, *B.* 44, 2456). Beim Kochen einer Mischung von Benzol und Aluminiumchlorid mit Bromcyan (KARRER, ZELLER, *Helv.* 2, 484). Durch Erhitzen von Chlorbenzol mit Kaliumferrocyanid, Calciumferrocyanid, Cupro- oder Zinkcyanid (auch in Mischung mit Fuller-Erde oder in Pyridin-Lösung) auf ca. 300° (AGFA, D. R. P. 293094; *C.* 1916 II, 288; *Frdl.* 13, 269). Durch Umsetzen von Phenylmagnesiumbromid mit Chlorcyan (GRIGNARD, BELLET, COURTOT, *A. ch.* [9] 4, 43) oder Dicyan (GR., BE., C., *A. ch.* [9] 12, 365) und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasser. [Neben.... anderen Produkten beim Leiten von Anilindampf .... (A. W. HOFMANN, *J.* 1862, 335]; R. MEYER, TANZEN, *B.* 46, 3184, 3199). Man erhitzt N.N'-Diphenyl-thioharnstoff oder Phenylsenföl in Maschinenöl mit Eisenpulver auf 280—290° (BAYER & Co., D. R. P. 259363, 259364; *C.* 1913 I, 1741; *Frdl.* 11, 203, 204). — Benzonitril entsteht ferner beim Überleiten von Benzaldehyd-Dampf mit Ammoniak über Thoriumoxyd bei 420—440° (MAILHE, DE GODON, *C. r.* 166, 216; *Bl.* [4] 23, 240; M., *A. ch.* [9] 13, 210). [Beim Erhitzen von Benzoesäure mit Bleirhodanid (KRÜSS, *B.* 17, 1767)]; in besserer Ausbeute beim Erhitzen von Zinkbenzoat mit Bleirhodanid (REID, *Am.* 43, 180). Über die Ausbeute an Benzonitril beim Erhitzen verschiedener Salze der Benzoesäure mit Rhodaniden, Ferrocyaniden oder mit Ferrocyaniden + Schwefel vgl. REID, *Am.* 43, 174. Beim Überleiten von dampfförmigem Benzoesäuremethyl-, -äthyl- oder -isopropylester mit Ammoniak über Thoriumoxyd bei 470—480° oder über Aluminiumoxyd bei 490—500° (MAILHE, *C. r.* 166, 36; *Bl.* [4] 23, 235; *A. ch.* [9] 13, 218). Beim Überleiten von Benzoylchlorid mit Ammoniak über Aluminiumoxyd bei 490—500° (MAILHE, *Bl.* [4] 23, 380; *A. ch.* [9] 13, 211). Durch thermische Zersetzung von Benzamid in Gegenwart von Aluminiumoxyd, Bimsstein, Sand oder Graphit, zweckmäßig im Luftstrom (BOEHNER, ANDREWS, *Am. Soc.* 38, 2504; B., WARD, *Am. Soc.* 38, 2506). Kinetik der Reaktion $(C_6H_5 \cdot CO)_2O + C_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2 \rightarrow 2C_6H_5 \cdot CO_2H + C_6H_5 \cdot CN$ bei 98° und 123°: KREMANN, WENZING, *M.* 38, 445. Benzonitril entsteht bei längerem Kochen von Thiobenzamid mit Pyridin (RAFFO, ROSSI, *G.* 44 I, 107). Beim Überleiten von Benzylamin über Nickel bei 300—350° (SABATIER, GAUDION, *C. r.* 165, 226) oder Kupfer bei ca. 400° (MAILHE, *A. ch.* [9] 13, 189; M., DE GODON, *C.* 1918 I, 819). — Aus α-Amino-phenylessigsäure durch Behandeln mit 2 Mol Natrium-p-toluolsulfonsäure-chloramid in Wasser (DAKIN, *Biochem. J.* 10, 321). Bei der thermischen Zersetzung von Phthalimid, z. B. durch Erhitzen im Einschlußrohr auf 480° (H. MEYER, HOFMANN, *M.* 38, 349).

Darst. Man erhitzt eine innige Mischung von 120 g Zinkbenzoat und 160 g Bleirhodanid in einer Retorte, bis keine Flüssigkeit mehr in die Vorlage übergeht; das Destillat versetzt man mit verd. Ammoniak, destilliert mit Wasserdampf und salzt aus (REID, *Am.* 43, 180).

Physikalische Eigenschaften. F: —13,2° (MENSCHUTKIN, *Ж.* 44, 1932; *C.* 1913 I, 804), —12,1° (PASCAL, *Bl.* [4] 13, 745). E: —13,1° (TIMMERMANS, *C.* 1911 II, 1015). Kp_{22}: 88° (NAUMANN, *B.* 47, 1369); Kp_{24}: 88° (WALDEN, *Ph. Ch.* 70, 575); Kp_{760}: 191,3° (korr.) (TI., *C.* 1910 II, 442). D_4^0: 1,02279 (TI., *C.* 1910 II, 442); D_4^{20}: 1,003 (DUNSTAN, HILDITCH, THOLE, *Soc.* 103, 140); D_4^{20}: 1,0051; D_4^{25}: 0,9974; D_4^{35}: 0,9831; D_4^{60}: 0,9692 (TURNER, MERRY, *Soc.* 97, 2075). Viscosität bei 25°: 0,0125 g/cm sec (DU., HI., TH., *Soc.* 103, 140). Oberflächenspannung

zwischen 20° (38,59 dyn/cm) und 60° (33,89 dyn/cm): Tu., Merry, *Soc.* **97**, 2075; vgl. a. Morgan, Chazal, *Am. Soc.* **35**, 1822. — n_C^{17}: 1,5270; n_D^{17}: 1,5323; n_β^{17}: 1,5551 (Cotton, Mouton, *A. ch.* [8] **28**, 214). — Ultraviolettes Absorptionsspektrum der unverdünnten Substanz: Baly, Tryhorn, *Soc.* **107**, 1063, 1069; des Dampfes: Purvis, *Soc.* **107**, 501, 505; Strasser, *C.* **1915** I, 1159; der Lösung in Alkohol: P.; Ley, v. Engelhardt, *Ph. Ch.* **74**, 39. Ultraviolettes Absorptionsspektrum von chlorwasserstoffhaltigem Benzonitril: B., Tr. Fluorescenzspektrum der alkoh. Lösung im Ultraviolett: L., v. E. Phosphorescenzspektrum in Alkohol bei ca. —190°: de Kowalski, de Dzierzbicki, *C. r.* **152**, 84. Magnetische Susceptibilität: Pascal, *Bl.* [4] **7**, 50; *A. ch.* [8] **19**, 67. Magnetische Doppelbrechung: Cotton, Mouton, *A. ch.* [8] **28**, 215.

Lösungsvermögen von Benzonitril für Brom, Jod und Schwefel: Naumann, *B.* **47**, 1369; für anorganische Salze: Shaw, *J. phys. Chem.* **17**, 170; N.; für Tetrapropylammoniumjodid: Walden, *C.* **1913** II, 209. Löslichkeit von Benzonitril in den wäßr. Lösungen verschiedener organischer Salze: Neuberg, *Bio. Z.* **76**, 107. Thermische Analyse der binären Systeme mit Aluminiumbromid, Antimontrichlorid und Antimontribromid s. u. bei den Additionsverbindungen. Thermische Analyse des Systems mit Chlorbenzol (Eutektikum bei —63,7° und 33 Gew.-% Benzonitril): Pascal, *Bl.* [4] **13**, 751. Elektrische Leitfähigkeit der Lösungen von Natriumjodid in Benzonitril bei 25°: Kraus, Bray, *Am. Soc.* **35**, 1383. Leitfähigkeit einiger Polyjodide in Benzonitril: Dawson, Leslie, *Soc.* **99**, 1604. Leitfähigkeit anorganischer Salze in Benzonitril: Shaw, *J. phys. Chem.* **17**, 170. Leitfähigkeit von Tetrapropylammoniumjodid in Benzonitril: Walden, *C.* **1913** II, 209; *Ph. Ch.* **78**, 275; von Piperidinpikrat in Benzonitril: W., *C.* **1913** II, 331. Elektrische Doppelbrechung von Benzonitril-Benzol-Gemischen: Lippmann, *Z. El. Ch.* **17**, 15.

Chemisches Verhalten. Benzonitril liefert beim Erwärmen mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung Benzamid (Radziszewski, *B.* **18**, 355; Deinert, *J. pr.* [2] **52**, 431; McMaster, Langreck, *Am. Soc.* **39**, 104). In schwach saurer Lösung in Gegenwart von Eisenchlorid gibt Benzonitril beim Behandeln mit Wasserstoffperoxyd Benzoesäure und Blausäure (Dezani, *Atti Accad. Torino* **52** [1917], 826). Liefert beim Behandeln mit Hydrazinhydrat in Alkohol und Durchleiten von Luft durch die Reaktionsflüssigkeit 3.6-Diphenyl-1.2.4.5-tetrazin (K. A. Hofmann, Ehrhardt, *B.* **45**, 2732). — Gleichgewicht der Reaktion $C_6H_5 \cdot CN + C_2H_5 \cdot OH \rightleftharpoons C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$ in Gegenwart von Natriumäthylat bei 25°, auch in Gegenwart von Neutralsalzen: Marshall, Acree, *Am.* **49**, 134; M., Harrison, A., *Am.* **49**, 397. Läßt sich mit Zinkoxyd und Essigsäure bei 130° im Rohr zu Benzamid verseifen (Albert, *B.* **49**, 1385). Gibt beim Kondensieren mit Phloroglucinmonomethyläther durch Chlorwasserstoff und Zinkchlorid in absol. Äther und Kochen des entstandenen Ketimidhydrochlorids mit Wasser 2.4-Dioxy-6-methoxy-benzophenon (Karrer, *Helv.* **2**, 488). Bei der Umsetzung mit Thiobenzamid in Äther in Gegenwart von Chlorwasserstoff entsteht N-Thiobenzoyl-benzamidin (Matsui, *C.* **1911** I, 982; vgl. Rivier, Schneider, *Helv.* **3**, 119; Ishikawa, *C.* **1925** II, 2206; **1928** I, 1763). Benzonitril liefert mit Dicyandiamid bei 190° bis 200° 4.6-Diamino-2-phenyl-1.3.5-triazin (Ostrogovich, *R. A. L.* [5] **20** I, 251). Beim Umsetzen mit Äthylmagnesiumbromid und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Eisessig in Äther erhält man Propiophenonimid (Moureu, Mignonac, *C. r.* **156**, 1805; *A. ch.* [9] **14**, 330); reagiert analog mit anderen Organomagnesium-Verbindungen (Mou., Mi.; Thomas, Coudero, *Bl.* [4] **23**, 289). Benzonitril gibt bei der Kondensation mit 6-Oxy-3-methyl-cumaran durch Chlorwasserstoff in Äther das Ketimidhydrochlorid des 6-Oxy-3-methyl-5-benzoyl-cumarans (Syst. No. 2514); reagiert analog mit 6-Oxy-3-methyl-cumaron (Karrer, Widmer, *Helv.* **2**, 462).

Physiologische Wirkung. Über das physiologische Verhalten und die Giftwirkung von Benzonitril vgl. R. Hunt in A. Heffter, Handbuch der experimentellen Pharmakologie Bd. I [Berlin 1923], S. 796, 812.

Additionelle Verbindungen des Benzonitrils. $C_7H_5N + 4Cu(NO_3)_2$. Grünes Pulver. Beginnt bei 150° sich zu zersetzen (Guntz, Martin, *Bl.* [4] **7**, 316). Sehr leicht löslich in verd. Säuren, sehr schwer in Wasser. Löst sich in verd. Ammoniak mit blauer Farbe. — $2C_7H_5N + CdCl_2$. Feines Pulver. Löslich in Methanol und Benzonitril; verwittert an der Luft (Naumann, *B.* **47**, 1370). — $2C_7H_5N + CdBr_2$ (N.). — $2C_7H_5N + HgCl_2$. Nadeln oder Prismen. Löslich in Benzonitril und Alkohol (N.). Verwittert an der Luft. Gibt im Vakuumexsiccator bei 45° Benzonitril ab. — $2C_7H_5N + 3HgBr_2$. Mikroskopische Säulen, die an der Luft verwittern (N.). — $5C_7H_5N + 2HgI_2 + KI$. Gelbe Krystalle (N., *B.* **47**, 1375). — $2C_7H_5N + HgBr_2 + 2HgS$. Gelbe Kryställchen. Sehr wenig löslich in Schwefelkohlenstoff und Salpetersäure; löst sich in Königswasser unter Entwicklung von Brom (N., *B.* **47**, 1374). — $C_7H_5N + BBr_3$. *B.* Aus den Komponenten in Tetrachlorkohlenstoff (Johnson, *J. phys. Chem.* **16**, 24). Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff). Ziemlich leicht löslich in Tetrachlorkohlenstoff. Ist hygroskopisch. Wird durch Wasser schnell zersetzt. — $2C_7H_5N + AlBr_3$ (thermische Analyse). F: ca. 150° (Kablukow, Ssachanow, *Ж.* **41**, 1760; *C.* **1910** I, 912). — $3C_7H_5N + 2AlBr_3$ (thermische Analyse). F: ca. 140° (Ka., Ss.). — $C_7H_5N + AlBr_3$ (thermische Analyse). F: 140—150°

(Ka., Ss.). — $C_7H_5N + SbCl_3$ (thermische Analyse). Tafeln. F: 21,5° (Menschutkin, Ж. 44, 1932; *C.* 1913 I, 804). Bildet Eutektika mit Benzonitril bei —19° und 17,2 Gew.-% $SbCl_3$ und mit $SbCl_3$ bei 15° und 78,9 Gew.-% $SbCl_3$. — $C_7H_5N + SbBr_3$ (thermische Analyse). Nadeln oder Tafeln. F: 38° (Me., Ж. 44, 1932; *C.* 1913 I, 804). Bildet Eutektika mit Benzonitril bei —18° und 28,7 Gew.-% $SbBr_3$ und mit $SbBr_3$ bei 35° und 82,5 Gew.-% $SbBr_3$. — $C_7H_5N + 2Mn(NO_3)_2$. Hellbraune Krystalle. F: 120° (Zers.) (Guntz, Martin, *Bl.* [4] 7, 316). Löst sich in Wasser unter teilweiser Zersetzung. — $2C_7H_5N + CoBr_2$. Hellblau; schmilzt beim Erwärmen zu einer blauen Flüssigkeit und siedet unter Abgabe von Benzonitril (Naumann, *B.* 47, 1371). Verhalten gegen Wasser bei Luftzutritt: N.; Hantzsch, *Z. anorg. Ch.* 159, 298.

o) Kupplungsprodukte aus 1 Mol Benzoesäure und 2 Mol Ammoniak.

Benzamidin, Benzenylamidin $C_7H_8N_2 = C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ *(S. 280)*. *B.* Das Benzolsulfonat bezw. p-Toluolsulfonat entsteht beim Erhitzen von Benzoesäure mit 2 Mol Benzolsulfamid bezw. p-Toluolsulfamid auf 220° (Rouiller, *Am.* 47, 481). Benzamidin entsteht aus 2.4.6-Triphenyl-1.3.5-triazin beim Erhitzen in essigsaurer Lösung mit Salzsäure auf 120° (Bougault, Robin, *C. r.* 169, 979; Robin, *A. ch.* [9] 16, 115). — Das Hydrochlorid gibt mit Diacetyl in Wasser in Gegenwart von Natriumacetat salzsaures 4.5-Dioxy-4.5-dimethyl-2-phenyl-imidazolin(?) (Diels, Schleich, *B.* 49, 1713), mit Nitromalondialdehyd-natrium in Wasser 5-Nitro-2-phenyl-pyrimidin (Hale, Brill, *Am. Soc.* 34, 91). Beim Erhitzen des Hydrochlorids mit Dicyandiamid auf 230° erhält man 4.6-Diamino-2-phenyl-1.3.5-triazin (Ostrogovich, *R. A. L.* [5] 20 I, 184). [Durch Erwärmen von Benzamidin mit Salicylsäureäthylester .... (Pinner, *B.* 23, 2935, 3824 ....)]; bei der Umsetzung mit Salicylsäurephenylester konnte als Zwischenprodukt N-Salicoyl-benzamidin isoliert werden (Titherley, Hughes, *Soc.* 99, 1499, 1510). — Benzamidinsalz des N.N'-Dinitroso-S-p-tolyl-isothioharnstoffs $C_7H_8N_2 + C_8H_8O_2N_4S$. Blättchen (aus Alkohol) (Arndt, *A.* 396, 11).

Verbindung von Benzamidin mit Trioxohydrinden $C_{16}H_{12}O_3N_2 = C_6H_4\langle(CO)_2\rangle C(OH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Triketohydrindenhydrat und Benzamidin in Wasser (Ruhemann, *Soc.* 97, 2029). — Prismen (aus verd. Alkohol). Färbt sich bei ca. 200° dunkel; zersetzt sich bei 229—230°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Wasser. Unlöslich in Natriumcarbonat-Lösung. — Wird durch heiße Kalilauge unter Bildung von Benzaldehyd zersetzt.

N-Benzoyl-benzamidin $C_{14}H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot O(NH_2):N \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 284)*. *B.* Aus Benzoesäurephenylester und Benzamidin bei 50° (Titherley, Hughes, *Soc.* 99, 1507). — Nadeln (aus Petroläther). F: 98° (T., H.). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch verd. Salzsäure bei 15° und bei 40°: T., H. — $Cu(C_{14}H_{11}ON_2)_2$. Hellgraubraune Krystalle. Unlöslich in Wasser und Alkohol, mit tiefblauer Farbe löslich in Pyridin (Ley, Werner, *B.* 46, 4050). Ist beständig gegen siedendes Wasser, Ammoniak und verd Natronlauge. — $Ni(C_{14}H_{11}ON_2)_2$. Hellgelb. Leicht löslich in Pyridin mit rötlichgelber Farbe (L., W.). — Kobaltsalz. Gelbe Krystalle (L., W.).

Kupplungsprodukte aus Benzoesäure und Hydroxylamin.

a) Derivate des O-Benzoyl-hydroxylamins.

Benzoat des Oxims des 1-Isopropyl-cyclohexanons-(3) $C_{16}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C_6H_9 \cdot CH(CH_3)_2$. Prismen (aus Alkohol). F: 91—92° (Crossley, Pratt, *Soc.* 107, 176). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Bei 136—137° schmelzendes linksdrehendes Benzoat des Tetrabromtetrahydrocarvoxims $C_{17}H_{19}O_2NBr_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C_6H_6Br_2(CH_2) \cdot CBr(CH_3) \cdot CH_2Br$. *B.* Neben dem bei 119—120° schmelzenden, linksdrehenden Benzoat (s. u.) aus dem Benzoat des gewöhnlichen d-Carvoxims und 4 Atomen Brom in Eisessig (Deussen, *J. pr.* [2] 90, 322; vgl. D., Hahn, *B.* 43, 523). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 136—137°. Unlöslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: —24,6° (in Benzol).

Bei 119—120° schmelzendes linksdrehendes Benzoat des Tetrabromtetrahydrocarvoxims $C_{17}H_{19}O_2NBr_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C_6H_6Br_2(CH_2) \cdot CBr(CH_3) \cdot CH_2Br$. *B.* s. bei der vorangehenden Verbindung. — Prismen (aus Petroläther). F: 119—120° (Deussen, *J. pr.* [2] 90, 323). Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Benzol und Aceton. $[\alpha]_D^{20}$: —67,61° (in Benzol).

Bei 136—137° schmelzendes rechtsdrehendes Benzoat des Tetrabromtetrahydrocarvoxims $C_{17}H_{19}O_2NBr_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C_6H_6Br_2(CH_2) \cdot CBr(CH_3) \cdot CH_2Br$. *B.* Neben dem bei 119—120° schmelzenden, rechtsdrehenden Benzoat (S. 124) aus dem Benzoat des gewöhnlichen l-Carvoxims und 4 Atomen Brom in Eisessig (Deussen, *J. pr.* [2] 90, 322; vgl. D., Hahn, *B.* 43, 523). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 136—137°. Unlöslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: +24,1° (in Benzol).

Bei 119—120° schmelzendes rechtsdrehendes Benzoat des Tetrabromtetrahydrocarvoxims $C_{17}H_{19}O_3NBr_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N{:}C_6H_6Br_2(CH_3)\cdot CBr(CH_3)\cdot CH_2Br$. *B.* s. bei der vorangehenden Verbindung. — Prismen (aus Petroläther). F: 119—120° (Deussen, *J. pr.* [2] 90, 323). Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Benzol und Aceton. $[\alpha]_D^{20}$: +67,3° (in Benzol).

Bei 145° schmelzendes inaktives Benzoat des Tetrabromtetrahydrocarvoxims $C_{17}H_{19}O_3NBr_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N{:}C_6H_6Br_2(CH_3)\cdot CBr(CH_3)\cdot CH_2Br$. *B.* Beim Auflösen gleicher Teile der bei 136—137° schmelzenden aktiven Formen (Deussen, *J. pr.* [2] 90, 323; vgl. D., Hahn, *B.* 43, 523). — Krystalle (aus Benzol). F: 145°.

Bei 127° schmelzendes inaktives Benzoat des Tetrabromtetrahydrocarvoxims $C_{17}H_{19}O_3NBr_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N{:}C_6H_6Br_2(CH_3)\cdot CBr(CH_3)\cdot CH_2Br$. *B.* Beim Auflösen gleicher Teile der bei 119—120° schmelzenden aktiven Formen (Deussen, *J. pr.* [2] 90, 323). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 127—127,5°.

Benzoat des [dl-Menthon]-oxims $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N{:}C_6H_8(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. F: 69—70° (Wallach, *A.* 397, 218).

Benzoat des Oxims des rechtsdrehenden 1-Methyl-3-acetyl-cyclohexens-(2) $C_{16}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N{:}C(CH_3)\cdot C_6H_8\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Oxim des rechtsdrehenden 1-Methyl-3-acetyl-cyclohexens-(2) und Benzoylchlorid in verd. Natronlauge (Haworth, Perkin, Wallach, *A.* 379, 146; *Soc.* 99, 128). — Nadeln (aus Methanol). F: 85—86°.

Dibromid des Benzoats des gewöhnlichen d-Carvoxims $C_{17}H_{19}O_2NBr_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N{:}C_6H_6Br_2(CH_3)\cdot C(:CH_2)\cdot CH_3$ **bezw.** $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N{:}C_6H_6(CH_3)\cdot CBr(CH_2)\cdot CH_2Br$. *B.* Aus dem Benzoat des gewöhnlichen d-Carvoxims und 2 Atomen Brom in Eisessig (Deussen, *J. pr.* [2] 90, 321). — Rhombenförmige Krystalle (aus Äther). F: 140—141° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Essigester, schwer in Ligroin, unlöslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: +5,7° (in Benzol; p = 2).

Dibromid des Benzoats des gewöhnlichen l-Carvoxims $C_{17}H_{19}O_2NBr_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N{:}C_6H_6Br_2(CH_3)\cdot C(:CH_2)\cdot CH_3$ **bezw.** $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N{:}C_6H_6(CH_3)\cdot CBr(CH_2)\cdot CH_2Br$. *B.* Aus dem Benzoat des gewöhnlichen l-Carvoxims und 2 Atomen Brom in Eisessig (Deussen, *J. pr.* [2] 90, 321). — Rhombenförmige Krystalle (aus Äther). F: 140—141°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Essigester, schwer in Ligroin, unlöslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: —5,1° (in Benzol; p = 2,2).

Dibromid des Benzoats des gewöhnlichen dl-Carvoxims $C_{17}H_{19}O_2NBr_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N{:}C_6H_6Br_2(CH_3)\cdot C(:CH_2)\cdot CH_3$ **bezw.** $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N{:}C_6H_6(CH_3)\cdot CBr(CH_2)\cdot CH_2Br$. *B.* Aus den aktiven Komponenten (Deussen, *J. pr.* [2] 90, 321). — Nädelchen (aus Benzol). F: 121°. Leicht löslich in Ligroin.

Benzoat des Oxims des Dihydroisocarvoncamphers $C_{17}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N{:}C_{10}H_{16}$. F: 133° (Semmagiotto, *R. A. L.* [5] 23 II, 74; *G.* 47 I, 158).

Benzoat des rechtsdrehenden Oxims des d-Carvons, Benzoat des gewöhnlichen d-Carvoxims $C_{17}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N{:}C_6H_8(CH_3)\cdot C(:CH_2)\cdot CH_3$ *(S. 289). B.* Aus gewöhnlichem d-Carvoxim und Benzoylchlorid in Benzol + Pyridin (Rupe, *A.* 395, 138). — Prismen (aus Alkohol). F: 97—98°. $[\alpha]_D^{20}$: +11,6° (in Benzol; p = 9,9).

Benzoat des linksdrehenden Oxims des d-Carvons, Benzoat des „l-β-Carvoxims" $C_{17}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N{:}C_6H_8(CH_3)\cdot C(:CH_2)\cdot CH_3$. *B.* Man behandelt das linksdrehende Oxim des d-Carvons mit Benzoylchlorid und Natronlauge (Deussen, Hahn, *B.* 43, 519). — F: 76—77°. Leicht löslich. $[\alpha]_D$: —73,6° (in Benzol; p = 2,3).

Benzoat des linksdrehenden Oxims des l-Carvons, Benzoat des gewöhnlichen l-Carvoxims $C_{17}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N{:}C_6H_8(CH_3)\cdot C(:CH_2)\cdot CH_3$ *(S. 289). B.* Aus gewöhnlichem l-Carvoxim beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (Deussen, Hahn, *B.* 43, 521). — F: 96°. — Wird durch Erhitzen nicht inaktiviert.

Benzoat des gewöhnlichen dl-Carvoxims, Benzoat des dl-α-Carvoxims $C_{17}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N{:}C_6H_8(CH_3)\cdot C(:CH_2)\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von dl-Carvoxim mit Benzoylchlorid und Natronlauge (Deussen, Hahn, *B.* 43, 522). — F: 105°.

Benzoat des dl-β-Carvoxims $C_{17}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N{:}C_6H_8(CH_3)\cdot C(:CH_2)\cdot CH_3$. *B.* Beim Lösen gleicher Teile der Benzoate des „d-β-Carvoxims" und des „l-β-Carvoxims" in Alkohol (Deussen, Hahn, *B.* 43, 520). — Täfelchen (aus verd. Alkohol). F: 55—56°.

Benzoat des Benzaldoxims $C_{14}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N{:}CH\cdot C_6H_5$ (im *Hptw., S. 289*, als Benzoat des Benz-anti-aldoxims bezeichnet). *B.* Aus dem Natriumsalz des α- oder β-Benzaldoxims und Benzoylchlorid in Äther (Forster, Judd, *Soc.* 97, 263). Neben anderen Produkten bei der Oxydation einer Mischung von α- und β-Benzaldoxim in Benzollösung mit Jod und Sodalösung (Bougault, Robin, *C. r.* 169, 341; R., *A. ch.* [9] 16, 83). — F: 101° (F., J.), 103° (B., R.; R.). — Liefert mit Jod in Sodalösung eine grünschwarze Jodverbindung,

die durch Natriumthiosulfat zerlegt wird (B., R.; R.). Macht in essigsaurer Lösung aus Kaliumjodid Jod frei (R., *A. ch.* [9] **16**, 87).

Benzoat des 4-Azido-benzaldoxims $C_{14}H_{10}O_2N_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot N_3$. *B.* Aus α- oder β-4-Azido-benzaldoxim und Benzoylchlorid in Pyridin-Lösung (FORSTER, JUDD, *Soc.* **97**, 259). — Nadeln (aus Alkohol). F: 146° (Zers.). — Zerfällt leicht unter Bildung von 4-Azido-benzonitril.

Benzoat des Phenyl-α-naphthyl-ketoxims $C_{24}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Behandeln des bei 127° oder des bei 161° schmelzenden Oxims des Phenyl-α-naphthyl-ketons mit Benzoylchlorid und Natronlauge (BETTI, POCCIANTI, *R. A. L.* [5] **23** I, 344; *G.* **45** I, 377). — Prismen (aus Alkohol). F: 118°. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Alkali das bei 161° schmelzende Oxim zurück.

Benzoat des höherschmelzenden Phenyl-β-naphthyl-ketoxims $C_{24}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C_{10}H_7$. *B.* Man behandelt das höherschmelzende Oxim des Phenyl-β-naphthyl-ketons mit Benzoylchlorid und Natronlauge (POCCIANTI, *G.* **45** II, 116; *R. A. L.* [5] **24** I, 1136). — Prismen (aus Benzol). F: 168°. Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol. — Liefert bei der Verseifung das Ausgangsmaterial zurück.

Benzoat des niedrigerschmelzenden Phenyl-β-naphthyl-ketoxims $C_{24}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C_{10}H_7$. *B.* Man behandelt das niedrigerschmelzende Oxim des Phenyl-β-naphthyl-ketons mit Benzoylchlorid und Alkali (POCCIANTI, *G.* **45** II, 116; *R. A. L.* [5] **24** I, 1136). — Nadeln (aus Alkohol). F: 172°. Ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in Benzol, sehr schwer in Äther. — Liefert bei der Verseifung das Ausgangsmaterial zurück.

Dibenzoat des Methyl-[α-isonitroso-äthyl]-ketazins $C_{20}H_{22}O_4N_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C(CH_3)\cdot C(CH_3):N\cdot N:C(CH_3)\cdot C(CH_3):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von Methyl-[α-isonitroso-äthyl]-ketazin in 6%iger Kalilauge mit Benzoylchlorid (DARAPSKY, SPANNAGEL, *J. pr.* [2] **92**, 283). — Orangerote Schuppen (aus Xylol). F: 215°.

Benzoat des 4-Oxims des 1-Methyl-cyclohexandions-(3.4) $C_{14}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_6H_7O\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln des 4-Oxims des 1-Methyl-cyclohexandions-(3.4) mit Benzoylchlorid in Pyridin-Lösung (KÖTZ, NUSSBAUM, TAKENS, *J. pr.* [2] **90**, 370). — Blättchen (aus 60%igem Alkohol). F: 115°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Dibenzoat des Dioxims des 1-Methyl-cyclohexandions-(3.4) $C_{21}H_{20}O_4N_2 = (C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:)_2C_6H_7\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Dioxim des 1-Methyl-cyclohexandions-(3.4) beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Pyridin (KÖTZ, NUSSBAUM, TAKENS, *J. pr.* [2] **90**, 381). — Nadeln (aus Alkohol). F: 171°.

Benzoat des [d-Campher]-chinon-oxim-(3)-nitrimins-(2) $C_{17}H_{19}O_4N_3 = $ $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C\!<\!\overset{O_2N_2:C}{}\!\!>\!C_8H_{14}$. *B.* Man behandelt das Natriumsalz des [d-Campher]-chinon-oxim-(3)-nitrimins-(2) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 332) mit Benzoylchlorid (FORSTER, TROTTER, WEINTROUBE, *Soc.* **99**, 1990). — Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 174°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Essigester und warmem Benzol, schwer in siedendem Alkohol oder Petroläther. $[\alpha]_D$: +84,7° (in Chloroform; c = 0,6).

Benzoat des 3-Oxo-2-oximino-1-methyl-hydrindens $C_{17}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C\!<\!\!\begin{smallmatrix}CH(CH_3)\\CO\end{smallmatrix}\!\!>\!C_6H_4$. *B.* Man schüttelt 3-Oxo-2-oximino-1-methyl-hydrinden in alkal. Lösung mit Benzoylchlorid (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **46**, 3046). — Krystalle (aus Alkohol). F: 125° (v. B., K.), 127—128° (STEINKOPF, BESSARITSCH, *B.* **47**, 2928).

Benzoat des 5-Chlor-3-oxo-2-oximino-1-methyl-hydrindens $C_{17}H_{12}O_3NCl = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C\!<\!\!\begin{smallmatrix}CH(CH_3)\\CO\end{smallmatrix}\!\!>\!C_6H_3Cl$. *B.* Beim Schütteln von 5-Chlor-3-oxo-2-oximino-1-methyl-hydrinden in alkal. Lösung mit Benzoylchlorid (v. BRAUN, HEIDER, *B.* **49**, 1275). — F: 144°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

Benzoat des 5-Nitro-3-oxo-2-oximino-1-methyl-hydrindens $C_{17}H_{12}O_5N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C\!<\!\!\begin{smallmatrix}CH(CH_3)\\CO\end{smallmatrix}\!\!>\!C_6H_3\cdot NO_2$. *B.* Beim Behandeln von 5-Nitro-3-oxo-2-oximino-1-methyl-hydrinden in alkal. Lösung mit Benzoylchlorid (v. BRAUN, HEIDER, *B.* **49**, 1277). — F: 140°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

Benzoat des Oxims des dl-Carvonhydrats $C_{17}H_{21}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N:C_6H_7(CH_3)\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$ oder $CH_3\cdot C_6H_6(:N\cdot OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Oxim des dl-Carvon-

hydrats durch Behandeln mit Benzoylchlorid und verd. Natronlauge (FORSTER, NEWMAN, *Soc.* **99**, 249). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 83—84°.

Dibenzoat des Diphenacylsulfondioxims vom Schmelzpunkt 204° $C_{30}H_{24}O_6N_2S$ = $[C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N{:}C(C_6H_5)\cdot CH_2-]_2SO_2$. *B.* Man behandelt das bei 204° schmelzende Diphenacylsulfondioxim mit Benzoylchlorid und Natronlauge (FROMM, SCHÖMER, *A.* **399**, 360). — Krystalle (aus Eisessig). F: 159° (FR., SCH., *A.* **399**, 362; SCH., Priv.-Mitt.). Löslich in Benzol, unlöslich in Alkohol.

Dibenzoat des Diphenacylsulfondioxims vom Schmelzpunkt 209° $C_{30}H_{24}O_6N_2S$ = $[C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N{:}C(C_6H_5)\cdot CH_2-]_2SO_2$. *B.* Man behandelt das bei 209° schmelzende Diphenacylsulfondioxim mit Benzoylchlorid und Natronlauge (FROMM, SCHÖMER, *A.* **399**, 362). — Krystalle (aus Alkohol). F: 168°.

Benzoat des 4'-Nitro-2.5-dimethoxy-benzophenon-oxims vom Schmelzpunkt 195° $C_{23}H_{18}O_6N_2$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N{:}C(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Man schüttelt das bei 195° schmelzende 4'-Nitro-2.5-dimethoxy-benzophenon-oxim mit Benzoylchlorid und Natronlauge in der Wärme (KAUFFMANN, DE PAY, *B.* **45**, 779). — Blaßgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 150°.

Benzoat des 4'-Nitro-2.5-dimethoxy-benzophenon-oxims vom Schmelzpunkt 145° $C_{23}H_{18}O_6N_2$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N{:}C(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Man schüttelt das bei 145° schmelzende 4'-Nitro-2.5-dimethoxy-benzophenon-oxim mit Benzoylchlorid und verd. Natronlauge in der Wärme (KAUFFMANN, DE PAY, *B.* **45**, 780). — Blättchen (aus Alkohol). F: 158°. Sehr leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Äther.

Dichloracethydroxamsäure-benzoat, N-Dichloracetyl-O-benzoyl-hydroxylamin $C_9H_7O_3NCl_2$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot NH\cdot CO\cdot CHCl_2$. *B.* Man erhitzt Dichloracethydroxamsäure mit Benzoesäureanhydrid auf 65—70° (JONES, SNEAD, *Am. Soc.* **39**, 672). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 77—78°. — Beim Erhitzen auf 150° in Wasserstoff-Atmosphäre entstehen Benzoesäure und Dichlormethylisocyanat(?).

Propionhydroxamsäure-benzoat, N-Propionyl-O-benzoyl-hydroxylamin $C_{10}H_{11}O_3N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln von Propionhydroxamsäure mit Benzoylchlorid und verd. Kalilauge (JONES, NEUFFER, *Am. Soc.* **39**, 663). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 115—116°. Zersetzt sich zwischen 125° und 130°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroin und Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit verd. Kalilauge im geschlossenen Rohr auf 100° Benzoesäure und Äthylamin. — Die wäßr. Suspension gibt mit Eisenchlorid eine intensive Rotfärbung. — $NaC_{10}H_{10}O_3N$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich sehr heftig bei 86°. — $KC_{10}H_{10}O_3N$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Verpufft bei 120—124°. — $AgC_{10}H_{10}O_3N$. Zersetzt sich oberhalb 150°. Löslich in heißem Chloroform, unlöslich in Benzol, Alkohol und Äther.

Benzoat des Chlor-oximino-acetamids $C_9H_7O_3N_2Cl$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N{:}CCl\cdot CO\cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. STEINKOPF, JÜRGENS, *J. pr.* [2] **83**, 455. — *B.* Man erhitzt Chloroximino-acetamid mit Benzoylchlorid schnell bis zum beginnenden Sieden (ST., *J. pr.* [2] **81**, 219). — Krystalle (aus Wasser). F: 169°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, leicht in heißem Wasser und Benzol, sehr schwer in Äther, unlöslich in Ligroin.

Dibenzoat des Oxalsäure-bis-[oxyimid-chlorids], Dibenzoat des Dichlorglyoxims $C_{16}H_{10}O_4N_2Cl_2$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N{:}CCl\cdot CCl{:}N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Dichlorglyoxim mit Benzoylchlorid (STEINKOPF, JÜRGENS, *J. pr.* [2] **83**, 468). — Krystalle (aus Benzol). F: 217°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther und Wasser.

Monobenzoat des Carbhydroxamsäuremethylesters, N-Benzoyloxy-carbamidsäuremethylester $C_9H_9O_4N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N{:}C(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Man setzt Chlorameisensäuremethylester in Gegenwart von Kaliumcarbonat mit Hydroxylaminhydrochlorid um und behandelt das Reaktionsprodukt in Wasser mit Benzoylchlorid und Kaliumcarbonat (JONES, OESPER, *Am. Soc.* **36**, 2214). — Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). F: 82°. Löslich in Äther, Chloroform und Alkohol, unlöslich in Wasser und kaltem Ligroin. — $AgC_9H_8O_4N$. Hellgelber Niederschlag. F: 149—150°. Unlöslich in Chloroform und Benzol. Ist am Licht sehr beständig.

Monobenzoat des Carbhydroxamsäureäthylesters, N-Benzoyloxy-carbamidsäureäthylester, N-Benzoyloxy-urethan $C_{10}H_{11}O_4N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N{:}C(OH)\cdot O\cdot C_2H_5$ *(S. 299)*. Das Natriumsalz gibt mit Äthyljodid in Alkohol Benzoesäure-äthylester und N-Äthoxy-urethan (JONES, OESPER, *Am. Soc.* **36**, 730). Das Silbersalz gibt mit Äthyljodid N-Benzoyloxy-N-äthyl-urethan (J., OE., *Am. Soc.* **36**, 729); reagiert ebenso mit Isoamyljodid (J., OE.). Das Natriumsalz (JONES, *Am.* **20**, 50) und

das Silbersalz (J., Oe., *Am. Soc.* **36**, 2216) liefert mit Benzoylchlorid in Äther O.N-Dibenzoyl-N-carbäthoxy-hydroxylamin (S. 129). — $AgC_{10}H_{10}O_4N$. Hellgelbe Nadeln, die bei 156—157° in eine farblose Modifikation übergehen und dann bei 174° unter Zersetzung schmelzen (J., Oe., *Am. Soc.* **36**, 2215). Das gelbe Salz ist löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Äther, unlöslich in Alkohol. Die farblose Form ist bei Zimmertemperatur beständig; sie ist lichtempfindlicher als die gelbe Form.

Monobenzoat des Carbhydroxamsäurepropylesters, N-Benzoyloxy-carbamidsäurepropylester $C_{11}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N{:}C(OH) \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Umsetzen von Chlorameisensäurepropylester mit Hydroxylaminhydrochlorid und Kaliumcarbonat und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Benzoylchlorid und Kaliumcarbonat in Wasser (Jones, Oesper, *Am. Soc.* **36**, 2217). — Öl. — Das Silbersalz gibt in Äther mit Äthyljodid N-Benzoyloxy-N-äthyl-carbamidsäurepropylester, mit Benzoylchlorid das Dibenzoat des Carbhydroxamsäurepropylesters (S. 129). — $AgC_{11}H_{12}O_4N$. Gelbe Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 144—145°.

Monobenzoat des Carbhydroxamsäureisobutylesters, N-Benzoyloxy-carbamidsäureisobutylester $C_{12}H_{15}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N{:}C(OH) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man setzt Chlorameisensäureisobutylester mit Hydroxylaminhydrochlorid und Kaliumcarbonat um und behandelt das Reaktionsprodukt (in Wasser schwer lösliches Öl, das ein grünes, krystallinisches, beim Kochen mit Wasser beständiges Kupfersalz gibt) mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Kaliumcarbonat (Jones, Oesper, *Am. Soc.* **36**, 2218). — Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). F: 43—44°. Löslich in Äther, Chloroform und Alkohol, unlöslich in Wasser und kaltem Ligroin. — Das Silbersalz gibt mit Äthyljodid in Äther N-Benzoyloxy-N-äthyl-carbamidsäureisobutylester. — $AgC_{12}H_{14}O_4N$. Hellgelbe Nadeln. Geht bei 80—82° in eine farblose Modifikation über, die bei 144° erweicht und bei 158° schmilzt. Die farblose Form bildet sich langsam schon bei 40°; sie wird beim Reiben gelb, beim Belichten wieder farblos.

Monobenzoat des Carbhydroxamsäureisoamylesters, N-Benzoyloxy-carbamidsäureisoamylester $C_{13}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$ bezw. $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N{:}C(OH) \cdot O \cdot C_5H_{11}$. *B.* Man setzt Chlorameisensäureisoamylester mit Hydroxylaminhydrochlorid und Kaliumcarbonat um und behandelt das Reaktionsprodukt (in Wasser schwer lösliches Öl, das ein grünes, krystallinisches, beim Kochen mit Wasser beständiges Kupfersalz liefert) mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Kaliumcarbonat (Jones, Oesper, *Am. Soc.* **36**, 2220). — Öl. Erstarrt bei —10° nicht. — Das Silbersalz gibt in Äther mit Äthyljodid N-Benzoyloxy-N-äthyl-carbamidsäureisoamylester, mit Benzoylchlorid das Dibenzoat des Carbhydroxamsäureisoamylesters. — $AgC_{13}H_{16}O_4N$. Der gelbe, frisch gefällte Niederschlag wird schnell farblos; aus Chloroform + Alkohol erhält man gelbe Nadeln, die bei 40° teilweise, bei 75° vollständig in die farblose Modifikation übergehen. F: 141—142°.

Monobenzoat des Carbhydroxamsäurebenzylesters, N-Benzoyloxy-carbamidsäurebenzylester $C_{15}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N{:}C(OH) \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von Kohlensäure-benzylester-hydroxylamid (Ergw. Bd. VI, S. 221) mit Benzoylchlorid und Kaliumcarbonat (Jones, Oesper, *Am. Soc.* **36**, 2222). — Nadeln (aus Alkohol + Ligroin). F: 109—110°. Löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser und kaltem Ligroin. — Das Silbersalz gibt mit Äthyljodid in Äther N-Benzoyloxy-N-äthyl-carbamidsäurebenzylester. — $AgC_{15}H_{12}O_4N$. Der frisch gefällte gelbe Niederschlag wird schnell farblos; beim Umkrystallisieren aus Chloroform + Alkohol erhält man hellgelbe Nadeln, die beim Erhitzen in eine farblose Modifikation übergehen und dann bei 150—151° schmelzen.

N-Benzoyloxy-N-äthyl-carbamidsäureäthylester, N-Benzoyloxy-N-äthyl-urethan $C_{12}H_{15}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man behandelt das Silbersalz des N-Benzoyloxy-urethans mit Äthyljodid in Äther (Jones, Oesper, *Am. Soc.* **36**, 729). — Öl von würzigem Geruch. Kp_{25}: 188—190° (geringe Zersetzung). Fast unlöslich in Wasser, löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Wird durch konz. Salzsäure bei 105° in CO_2, Äthylchlorid, Benzoesäure und β-Äthyl-hydroxylamin gespalten.

N-Benzoyloxy-N-äthyl-carbamidsäurepropylester $C_{13}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man behandelt das Silbersalz des N-Benzoyloxy-carbamidsäurepropylesters mit Äthyljodid in Äther (Jones, Oesper, *Am. Soc.* **36**, 2218). — Hellgelbes, aromatisch riechendes Öl. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr β-Äthyl-hydroxylamin.

N-Benzoyloxy-N-äthyl-carbamidsäureisobutylester $C_{14}H_{19}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man behandelt das Silbersalz des N-Benzoyloxy-carbamidsäureisobutylesters mit Äthyljodid in Äther (Jones, Oesper, *Am. Soc.* **36**, 2219). — Gelbes, aromatisch riechendes Öl. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 110° β-Äthyl-hydroxylamin.

N-Benzoyloxy-N-äthyl-carbamidsäureisoamylester $C_{15}H_{21}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$. *B.* Man behandelt das Silbersalz des N-Benzoyloxy-carbamidsäure-isoamylesters mit Äthyljodid in Äther (JONES, OESPER, *Am. Soc.* 36, 2221). — Hellgelbes Öl. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr β-Äthyl-hydroxylamin.

N-Benzoyloxy-N-äthyl-carbamidsäurebenzylester $C_{18}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Man behandelt das Silbersalz des N-Benzoyloxy-carbamidsäurebenzylesters mit Äthyljodid in Äther (JONES, OESPER, *Am. Soc.* 36, 2222). — Hellgelbes Öl.

N-Benzoyloxy-N-isoamyl-carbamidsäureäthylester, N-Benzoyloxy-N-isoamyl-urethan $C_{15}H_{21}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N(C_5H_{11}) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des N-Benzoyloxy-urethans und Isoamyljodid in Äther (JONES, OESPER, *Am. Soc.* 36, 730). — Gelbes Öl. Kp_{20}: 203—205° (geringe Zersetzung). — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 110° N-Isoamyl-hydroxylamin.

Benzoat des Kohlensäure-diäthylester-oxyimids $C_{12}H_{15}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N{:}C(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln von Kohlensäure-diäthylester-oxyimid in Wasser mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Natriumbicarbonat (JONES, OESPER, *Am. Soc.* 36, 731). — Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). F: 148°. Löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Äther, unlöslich in Ligroin und Wasser.

Benzoat der Lacthydroxamsäure bezw. Lacthydroximsäure $C_{10}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N{:}C(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Man schüttelt Lacthydroxamsäure bezw. Lacthydroximsäure (Ergw. Bd. III/IV, S. 110) mit Benzoylchlorid und Kalilauge (JONES, NEUFFER, *Am. Soc.* 39, 665). — F: 124,5—126°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Ligroin, Chloroform und kaltem Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Wasser auf 100° Acetaldehyd, CO_2, Benzoesäure, Alkohol und N.N'-Dibenzoyl-harnstoff. — $KC_{10}H_{10}O_4N$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Verkohlt beim Erhitzen.

Dibenzoat des Milchsäureamidoxims $C_{17}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N{:}C(NH_2) \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Milchsäureamidoxim beim Schütteln mit 2 Mol Benzoylchlorid in Natronlauge (MODEEN, *Öf. Fi.* 40, 112). — Nadeln (aus Äther). F: 131°. Leicht löslich in kaltem Chloroform, Aceton, warmem Alkohol und Benzol, fast unlöslich in siedendem Ligroin, unlöslich in Wasser. Unlöslich in Natronlauge und verd. Salzsäure.

Dibenzoat des Nitro-oximino-acetaldoxims, Dibenzoat des Nitroglyoxims $C_{16}H_{11}O_6N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N{:}CH \cdot C(NO_2){:}N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von Nitroglyoxim (Ergw. Bd. III/IV, S. 217) mit Benzoylchlorid und Kalilauge (BAMBERGER, SUZUKI, *B.* 45, 2751). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). Zersetzt sich bei 151,5° (korr.; im auf 130° vorgewärmten Bad). Sehr wenig löslich in Wasser, schwer in Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Benzol.

b) N-Benzoyl-hydroxylamin und seine Derivate.

Benzhydroxamsäure, N-Benzoyl-hydroxylamin $C_7H_7O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ bezw. **Benzhydroximsäure** $C_7H_7O_2N = C_6H_5 \cdot C(OH){:}N \cdot OH$ *(S. 301)*. *B.* Durch Einw. von Benzolsulfhydroxamsäure in alkal. Lösung auf Phenylaceton (ANGELI, *R. A. L.* [5] 21 I, 623; 22 I, 851; vgl. a. BALBIANO, *R. A. L.* [5] 21 I, 391; 22 I, 576) oder auf Desoxybenzoin (A., *R. A. L.* [5] 21 I, 622). — Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 1°, 10° und 20°: OLIVERI-MANDALÀ, *G.* 46 I, 305; bei 25°: O.-M., *G.* 40 I, 106. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 1°: 4×10^{-7}; bei 10—20°: ca. 3×10^{-7} (O.-M., *G.* 46 I, 305). — Benzhydroxamsäure gibt beim Erwärmen mit einer wäßr. Lösung von salzsaurem Semicarbazid 1-Benzoyl-semicarbazid (RUPE, FIEDLER, *J. pr.* [2] 84, 810). — $Cu(C_7H_6O_2N)_2$. Hellblaues Krystallpulver. Zersetzt sich beim Erhitzen (BALBIANO, *R. A. L.* [5] 21 I, 392). — **Benzhydroxamato-diäthylendiamin-kobaltisalze** $[Coen_2(C_7H_6O_2N)]Ac_2$: WERNER, MATISSEN, *Helv.* 1, 82. $[Coen_2(C_7H_6O_2N)]Br_2$. *B.* Beim Erwärmen einer wäßr. Lösung von cis-$[Coen_2(OH_2)(OH)]Br_2 + H_2O$ (Erg. Bd. III/IV, S. 404) mit Benzhydroxamsäure auf dem Wasserbad und Fällen mit Natrium- oder Kaliumbromid (W., M.). Fast schwarze Nadeln. — $[Coen_2(C_7H_6O_2N)](ClO_4)_2$. Violette Krystalle (aus Wasser). — $[Coen_2(C_7H_6O_2N)]SO_4 + 3H_2O$. Rosafarbene Nadeln (aus Wasser). — $[Coen_2(C_7H_6O_2N)]S_2O_6 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). — $[Coen_2(C_7H_6O_2N)](SCN)_2$. Dunkelviolette Oktaeder (aus Wasser).

S. 301, Z. 8 v. u. statt „862" lies „662".

Benzhydroxamsäure-benzoat, O.N-Dibenzoyl-hydroxylamin, Dibenzhydroxamsäure $C_{14}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot C(OH){:}N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 303)*. *B.* Entsteht bisweilen beim Aufbewahren von Phenylnitromethan (DIMROTH, *B.* 43, 2767). Bei der Destillation von rohem Phenylnitromethan unter vermindertem Druck oder mit Wasserdampf (HEIM, *B.* 43, 3417). — Das Silbersalz liefert beim Behandeln mit Chlorameisen-

säureäthylester in Äther O.N-Dibenzoyl-N-carbäthoxy-hydroxylamin (s. u.) (JONES, OESPER, *Am. Soc.* **36**, 2216).

Dibenzoat des Carbhydroxamsäureäthylesters, O.N-Dibenzoyl-N-carbäthoxy-hydroxylamin $C_{17}H_{15}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 299)*. Zur Konstitution vgl. JONES, OESPER, *Am. Soc.* **36**, 2216. — *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf das Silbersalz des N-Benzoyloxy-urethans (S. 126) in Äther (J., OE.). Durch Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf das Silbersalz der Dibenzhydroxamsäure in Äther (J., OE.). — F: 71—72°.

Dibenzoat des Carbhydroxamsäurepropylesters $C_{18}H_{17}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man bewahrt das Silbersalz des N-Benzoyloxy-carbamidsäurepropylesters mit Benzoylchlorid in Äther auf (JONES, OESPER, *Am. Soc.* **36**, 2217). — Krystalle (aus Chloroform und Ligroin). F: 78—79°. Löslich in Äther, Chloroform und Alkohol, unlöslich in kaltem Ligroin und Wasser.

Dibenzoat des Carbhydroxamsäureisoamylesters $C_{20}H_{21}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus dem Silbersalz des N-Benzoyloxy-carbamidsäureisoamylesters und Benzoylchlorid in Äther (JONES, OESPER, *Am. Soc.* **36**, 2221). — Prismen (aus Ligroin). F: 69—70°. Löslich in Äther, Chloroform und Alkohol, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser.

O-Acetyl-benzamidoxim, Benzamidoximacetat $C_9H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5 \cdot C(NH_2):N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 307)*.

S. 307, Z. 9 v. u. statt „$C_6H_5 \cdot C\overset{C \cdot O}{\underset{N}{\diagdown\!\!\diagup}}C \cdot CH_3$“ *lies* „$C_6H_5 \cdot C\overset{N \cdot O}{\underset{N}{\diagdown\!\!\diagup}}C \cdot CH_3$“.

Benzhydroximsäurechlorid, Benzenylchloridoxim $C_7H_6ONCl = C_6H_5 \cdot CCl:N \cdot OH$ *(S. 316)*. *B.* {Durch Einleiten von Chlor in .... Benz-anti- oder syn-aldoxim in Chloroform (WERNER, BUSS, *B.* **27**, 2197)} oder in Äther (LEY, ULRICH, *B.* **47**, 2941). Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in eine äther. Lösung von aci-Phenylnitromethan (STEINKOPF, JÜRGENS, *J. pr.* [2] **84**, 712).

Benzoesäure-oxyamidoxim, Benzoxyamidoxim, Benzenyloxyamidoxim, N.N'-Di-oxy-benzamidin $C_7H_8O_2N_2 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH \cdot OH$ *(S. 318)*. Wird durch Schwefeldioxyd in absol. Alkohol zu Benzamidoxim reduziert (LEY, ULRICH, *B.* **47**, 2941).

N-Oxy-N'-benzyloxy-benzamidin $C_{14}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot C(NH \cdot OH):N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus O-Benzyl-hydroxylamin und Benzhydroximsäurechlorid in Alkohol in Gegenwart von Natriumäthylat (LEY, ULRICH, *B.* **47**, 2944). — Nadeln (aus Essigester + Ligroin). F: 109—110°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Essigester, schwer löslich in Ligroin. — Gibt mit Nickelacetat eine grasgrüne, mit Kobaltacetat eine braune, mit Eisenchlorid in Alkohol eine tiefblaue Lösung. — $Cu(C_{14}H_{13}O_2N_2)_2$. Dunkelbraun, amorph. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Wird schnell mißfarbig.

Kupplungsprodukte aus Benzoesäure und Hydrazin usw.

Benzoesäurehydrazid, Benzhydrazid, Benzoylhydrazin $C_7H_8ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ *(S. 319)*. F: 112,5° (FRANZEN, EICHLER, *J. pr.* [2] **82**, 245), 116,5° (BUSCH, *J. pr.* [2] **93**, 49 Anm. 2). — {Liefert bei der Einw. von verd. Alkali erst Benzal-benzhydrazid, schließlich Benzaldazin (C., *B.* **33**, 2560)}; Verlauf der Reaktion bei verschiedenen Alkalikonzentrationen, auch in Gegenwart von Glucose: CURTIUS, MELSBACH, *J. pr.* [2] **81**, 504. Benzoylhydrazin gibt beim Erhitzen mit Chloroform in absolut-alkoholischer Kalilauge geringe Mengen Diazomethan (STAUDINGER, KUPFER, *B.* **45**, 508). Wird durch Äthylnitrit in alkoh. Lösung in N.N'-Dibenzoyl-hydrazin und 4-Phenyl-1-benzoyl-semicarbazid übergeführt (WEERMAN, *R.* **37**, 56 Anm. 2). Liefert mit 0,5 Mol Oxalylchlorid in siedendem Benzol Oxalsäure-bis-benzhydrazid (FOLPMERS, *R.* **34**, 48). Gibt mit Schwefelkohlenstoff und absolut-alkoholischer Kalilauge N-Benzoyl-hydrazin-N'-dithiocarbonsäure (BUSCH, *J. pr.* [2] **93**, 49).

Propyliden-benzhydrazid, Propionaldehyd-benzoylhydrazon $C_{10}H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_2H_5$ *(S. 321)*. Wird schon durch heißes Wasser zum Teil unter Abspaltung von Propionaldehyd zersetzt (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 314).

Isohexyliden-benzhydrazid, Isobutylacetaldehyd-benzoylhydrazon $C_{13}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Schütteln von Isobutylacetaldehyd mit Benzhydrazid in verd. Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 307). — Nadeln (aus Alkohol). F: 215°. Unlöslich in Wasser, Äther und kaltem Alkohol.

Benzoylhydrazon des Hexen-(2)-als-(1) $C_{13}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln von Hexen-(2)-al-(1) mit Benzhydrazid in verd. Alkohol (CURTIUS, FRANZEN, *C.* **1911 I**, 1143; *A.* **390**, 95). — Blätter (aus Benzol + Ligroin). F:

112—113°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Ligroin. — Wird durch verd. Schwefelsäure in die Komponenten gespalten.

[d-Campher]-benzoylhydrazon $C_{17}H_{22}ON_2 = C_8H_{14}\begin{cases}C{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5\\ CH_2\end{cases}$. *B.* Beim Schütteln von [d-Campher]-hydrazon mit Benzoylchlorid und 10%iger Natronlauge (FORSTER, TROTTER, WEINTROUBE, *Soc.* **99**, 1992). Beim Aufbewahren von [d-Campher]-nitrimin mit Benzoylhydrazin in verd. Alkohol (F., T., W.). — Krystalle (aus Methanol). F: 171°. Leicht löslich in Aceton und Chloroform, löslich in Alkohol, Benzol und Essigester, sehr wenig löslich in siedendem Petroläther. $[\alpha]_D$: —50,5° (in Chloroform; c = 1,5).

Benzal-benzhydrazid, Benzaldehyd-benzoylhydrazon $C_{14}H_{12}ON_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot C_6H_5$ *(S. 321)*. *B.* Aus Benzalhydrazin durch Behandeln mit Benzoylchlorid in Äther bei Gegenwart von Pyridin oder durch Erhitzen mit Benzoesäureäthylester auf 160—180° (FRANZEN, EICHLER, *J. pr.* [2] **82**, 245). Verlauf der Bildung aus Benzhydrazid und Natronlauge unter verschiedenen Bedingungen: CURTIUS, MELSBACH, *J. pr.* [2] **81**, 505. Aus Benzal-[α-chlor-benzal]-hydrazin durch Behandeln mit Silbernitrat in Alkohol oder durch Erwärmen mit Sodalösung (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **85**, 387). — Nadeln (aus Alkohol). F: 209° (FR., EI.). — Beim Einleiten von Chlor in die Lösung in Tetrachlorkohlenstoff entsteht bei Eiskühlung 2.5-Diphenyl-1.3.4-oxdiazol (Syst. No. 4496); bei Siedetemperatur erhält man außerdem Benzoylchlorid und Benzalchlorid (ST.).

[β-Phenyl-äthyliden]-benzhydrazid, Phenylacetaldehyd-benzoylhydrazon $C_{15}H_{14}ON_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylacetaldehyd und Benzhydrazid in Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 330). — Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 148—149°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser.

[β-m-Tolyl-äthyliden]-benzhydrazid, m-Tolyl-acetaldehyd-benzoylhydrazon $C_{16}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus m-Tolyl-acetaldehyd und Benzhydrazid in verd. Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 338). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 129—130°. Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Benzol und Eisessig, unlöslich in Äther und Wasser.

Benzoylhydrazon des 9-Formyl-fluorens $C_{21}H_{16}ON_2 =$ $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot CH\begin{cases}C_6H_4\\ C_6H_4\end{cases}$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CH{:}C\begin{cases}C_6H_4\\ C_6H_4\end{cases}$. *B.* Beim Erwärmen von 9-Formyl-fluoren mit Benzhydrazid in verd. Alkohol (WISLICENUS, RUSS, *B.* **43**, 2728). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 233—234°. Schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Benzol und Chloroform.

Methylglyoxal-oxim-benzoylhydrazon, Isonitrosoaceton-benzoylhydrazon $C_{10}H_{11}O_2N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C(CH_3)\cdot CH{:}N\cdot OH$. *B.* Aus Isonitrosoaceton und Benzhydrazid in verd. Alkohol oder aus Methylglyoxal-oxim-hydrazon und Benzoylchlorid in Pyridin (DEY, *Soc.* **105**, 1042). — Tafeln (aus Pyridin). F: 184—185°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser. Löst sich mit hellgelber Farbe in warmen Alkalien. — Gibt mit Ferrosulfat einen blauschwarzen Niederschlag.

Diacetyl-oxim-benzoylhydrazon $C_{11}H_{12}O_2N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C(CH_3)\cdot C(CH_3){:}N\cdot OH$ *(S. 322)*. *B.* Aus Diacetylmonoxim und Benzhydrazid in Wasser (FORSTER, DEY, *Soc.* **101**, 2239). — Krystalle (aus Alkohol). F: 201°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Äther und Chloroform, unlöslich in Benzol und Petroläther. — Die gelbliche alkalische Lösung gibt mit Ferrosulfat eine dunkelblaue Färbung.

[d-Campher]-chinon-benzoylhydrazon-(3) $C_{17}H_{20}O_2N_2 = C_8H_{14}\begin{cases}CO\\ C{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5\end{cases}$. *B.* Aus der α- oder β-Form des [d-Campher]-chinon-hydrazons-(3) und Benzoylchlorid in Pyridin bei 0° (FORSTER, ZIMMERLI, *Soc.* **97**, 2169). Aus [d-Campher]-chinon und Benzhydrazid in verd. Alkohol (F., Z., *Soc.* **97**, 2170). — Nadeln (aus Alkohol). Färbt sich oberhalb 200° gelb und schmilzt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 219° und 222°. Schwer löslich in Alkohol und Chloroform. $[\alpha]_D$: +204,9° (in Chloroform; c = 0,4), +240,7° (in wäßrig-alkoholischer Natronlauge; c = 0,38).

[d-Campher]-chinon-oxim-(3)-benzoylhydrazon-(3) $C_{17}H_{21}O_2N_3 =$ $C_8H_{14}\begin{cases}C{:}N\cdot OH\\ C{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5\end{cases}$. *B.* Aus β-Isonitrosocampher und Benzhydrazid in verd. Alkohol (FORSTER, KUNZ, *Soc.* **105**, 1722). — Krystalle (aus Alkohol). F: 214°. Sehr leicht löslich in Alkohol. $[\alpha]_D$: +130,5° (in Alkohol; c = 0,84).

Benzoat des Phenylglyoxal-oxim-hydrazons $C_{15}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C(C_6H_5):N \cdot OH$ bezw. $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CH:N \cdot NH_2$. *B.* Aus Phenylglyoxal-oxim-hydrazon und Benzoylchlorid (Dey, *Soc.* **105**, 1044). — Tafeln (aus Pyridin). F: 189°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Aceton, löslich in siedendem Eisessig. — Die gelbe alkalische Lösung gibt mit Ferrosulfat einen dunkelgrünen Niederschlag.

Benzoat des Benzil-oxim-hydrazons $C_{21}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5):N \cdot OH$ bezw. $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N:C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5):N \cdot NH_2$. *B.* Aus Benzil-oxim-hydrazon und Benzoylchlorid in Alkohol (Forster, Dey, *Soc.* **101**, 2238). — Krystalle (aus verd. Pyridin). F: 231° (Zers.). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Löst sich in warmen Alkalien mit gelber Farbe. Die alkal. Lösung gibt einen rosafarbenen Niederschlag mit Ferrosulfat.

Monobenzoylhydrazon des 5.8-Dioxy-2.3-dihydro-naphthochinons-(1.4) [1])

$C_{17}H_{14}O_4N_2 = (HO)_2C_6H_2\begin{cases} C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \\ CO \qquad\qquad\qquad\qquad CH_2 \end{cases}$. *B.* Aus 1.4.5.8-Tetraoxy-naphthalin und Benzhydrazid in Alkohol (Wheeler, Edwards, *Am. Soc.* **38**, 392). — Gelbe Nadeln (aus verd. Aceton). Zersetzt sich zwischen 170 und 185°. Ziemlich leicht löslich in Aceton und Alkohol, schwerer in Äther und Benzol, unlöslich in Wasser.

Acetyl-benzhydrazid, N-Acetyl-N'-benzoyl-hydrazin $C_9H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 324)*. Liefert beim Erwärmen mit Phosphoroxychlorid 2-Methyl-5-phenyl-1.3.4-oxdiazol (Syst. No. 4492) (Stollé, *B.* **45**, 282). Die Quecksilberverbindung liefert mit äther. Jodlösung ein rotes Öl (Hauptbestandteil: Acetyl-benzoyl-diimid), das mit Wasser N.N'-Dibenzoyl-hydrazin, Benzoesäure und N-Acetyl-N.N'-dibenzoyl-hydrazin liefert (St., *B.* **45**, 281). — $NaC_9H_9O_2N_2$. Löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol. — $HgC_9H_8O_2N_2$.

Azidoessigsäure-benzhydrazid, N-Azidoacetyl-N'-benzoyl-hydrazin $C_9H_9O_2N_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N_3$. *B.* Aus Aceton-[azidoacetylhydrazon] und Benzoylchlorid in Wasser in Gegenwart von Natriumbicarbonat (Curtius, Bockmühl, *B.* **45**, 1034). — Nadeln (aus Alkohol). F: 145°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser.

N.N'-Bis-diäthylacetyl-N-benzoyl-hydrazin $C_{19}H_{29}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N[CO \cdot CH(C_2H_5)_2] \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5)_2$. *B.* Aus symm. Bis-diäthylacetyl-hydrazin und 1 Mol Benzoylchlorid in Pyridin (Stollé, *B.* **45**, 285). — Prismen. F: 123°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Äther, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser. Löst sich bei feiner Verteilung in sehr verd. Natronlauge.

Laurinsäure-benzhydrazid $C_{19}H_{30}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_9 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Laurinsäurehydrazid mit Benzoylchlorid (Curtius, *J. pr.* [2] **89**, 513). — Fettige Schuppen (aus verd. Alkohol). Erweicht von ca. 80° an; F: ca. 95°. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

N.N'-Dibenzoyl-hydrazin $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 324)*. *B.* Beim Kochen von N.N'-Bis-benzamino-N.N'-dibenzoyl-guanidin mit Säuren oder Alkalien (Gaiter, *G.* **45** I, 456). Beim Erwärmen von 4-Benzoyl-2-phenyl-1.3.4-oxdiazolon-(5) (Syst. No. 4548) mit verd. Natronlauge (Diels, Okada, *B.* **46**, 1875; vgl. Stollé, Leverkus, *B.* **46**, 4078). — Nadeln (aus Methanol). F: 237° (G.), 238° (D., O.). — Das Quecksilbersalz gibt mit ca. $^2/_3$ Mol Brom in Äther Dibenzoyl-diimid (S. 136) (Stollé, *B.* **45**, 279). Dibenzoyl-hydrazin liefert bei der Einw. von Oxalylchlorid in Benzol 2.5-Diphenyl-1.3.4-oxdiazol und eine Verbindung $(C_9H_5O_2N)_x$ (s. u.) (Folpmers, *R.* **34**, 52).

Verbindung $(C_9H_5O_2N)_x$. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von N.N'-Dibenzoyl-hydrazin mit Oxalylchlorid in trocknem Benzol (Folpmers, *R.* **34**, 53). — Sintert bei 145°; F: 168—170° (Zers.). Löslich in Benzol.

N.N'-Diacetyl-N.N'-dibenzoyl-hydrazin $C_{18}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Acetylchlorid auf die Quecksilberverbindung des N.N'-Dibenzoyl-hydrazins oder von Benzoylchlorid auf die Quecksilberverbindung des N.N'-Diacetyl-hydrazins (Stollé, *B.* **45**, 282). — Blättchen (aus Äther). F: 109°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. Löst sich in feiner Verteilung in Natronlauge unter teilweiser Verseifung.

Tribenzoylhydrazin $C_{21}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N(CO \cdot C_6H_5)_2$ *(S. 326)*. *B.* Beim Erhitzen von Dibenzoyl-diimid mit Benzaldehyd auf 110° (Stollé, *B.* **45**, 279). — Nädelchen. F: 201—202° (Müller, *B.* **47**, 3016).

[1]) Zur Konstitution des Ausgangsmaterials vgl. Ergänzungswerk Bd. VI, S. 573.

Oxalsäure-amid-benzhydrazid, Oxamidsäure-benzhydrazid $C_9H_9O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Oxamidsäurehydrazid und Benzoylchlorid in Sodalösung + wenig Natronlauge (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 425). — Nadeln (aus Wasser). F: 231—232°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Eisessig und Acetanhydrid.

ω.ω'-Dibenzoyl-oxalsäuredihydrazid, Oxalsäure-bis-benzhydrazid $C_{16}H_{14}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 326)*. *B.* Beim Kochen von Benzhydrazid mit 0,5 Mol Oxalylchlorid in trocknem Benzol (FOLPMERS, *R.* **34**, 48). — Platten mit 2 H_2O. F: 278°.

Bernsteinsäure-mono-benzhydrazid, Monobenzoyl-succinhydrazidsäure $C_{11}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man schüttelt das Ammoniumsalz der Succinhydrazidsäure mit Benzoylchlorid und Natronlauge (CURTIUS, *J. pr.* [2] **92**, 90). — Mikroskopische Säulen (aus Alkohol). F: 175°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, sehr leicht löslich in Alkalien.

Bernsteinsäure-amid-benzhydrazid $C_{11}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von Bernsteinsäure-amid-hydrazid mit Benzoylchlorid und Natronlauge (CURTIUS, *J. pr.* [2] **92**, 101). — Blättchen (aus Alkohol). F: 192° (Zers.). Löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

ω.ω'-Dibenzoyl-adipinsäuredihydrazid, Adipinsäure-bis-benzhydrazid $C_{20}H_{22}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von Adipinsäuredihydrazid mit Benzoylchlorid in verd. Natronlauge (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 7). — Mikroskopische Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 240°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, Eisessig und Benzol.

ω.ω'-Dibenzoyl-pimelinsäuredihydrazid, Pimelinsäure-bis-benzhydrazid $C_{21}H_{24}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von Pimelinsäuredihydrazid mit Benzoylchlorid in Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 18). — Krystalle (aus Alkohol). F: 211°.

N-Benzoyl-hydrazin-N'-carbonsäureäthylester $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Phenyl-4-carbäthoxy-1.3.4-oxdiazolon-(5) (Syst. No. 4548) mit verd. Natronlauge (DIELS, OKADA, *B.* **46**, 1876; vgl. STOLLÉ, LEVERKUS, *B.* **46**, 4078). — Tafeln (aus Wasser). F: 127°. — Beim Behandeln mit rauchender Salzsäure entsteht eine Verbindung, die FEHLINGsche Lösung reduziert.

N-Benzoyl-hydrazin-N'-carbonsäureamid, 1-Benzoyl-semicarbazid $C_8H_9O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 327)*. *B.* Beim Erwärmen von Benzhydroxamsäure mit salzsaurem Semicarbazid in wäßr. Lösung (RUPE, FIEDLER, *J. pr.* [2] **84**, 810). In sehr geringer Menge beim Kochen von Benzoesäureäthylester mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumäthylat in Alkohol (R., F., *J. pr.* [2] **84**, 813). Aus salzsaurem Semicarbazid und Benzoesäureanhydrid oder Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin (BOUGAULT, *C. r.* **164**, 821). — Blättchen (aus Essigsäure). Schmilzt nach Entfernung von beigemengtem Hydrazin-dicarbonsäure-diamid nicht bei 225°, sondern bei 215° (R., F.). Sehr wenig löslich in den üblichen Lösungsmitteln (R., F.). Ist in der Kälte löslich in verd. Alkalien (R., F.; B.), Ammoniak und Barytwasser, in der Wärme in Alkalicarbonat-Lösung (R., F.).

x-Acetyl-1-benzoyl-semicarbazid $C_{10}H_{11}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N_2H(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ oder $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Benzoyl-semicarbazid beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (RUPE, FIEDLER, *J. pr.* [2] **84**, 812). — Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 174°. — Löst sich in kalter Natronlauge unter Bildung von 1-Benzoyl-semicarbazid.

N-Benzoyl-hydrazin-N'-carbonsäurehydrazid, Monobenzoylcarbohydrazid $C_8H_{10}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Phenyl-1.3.4-oxdiazolon-(5) mit Hydrazinhydrat auf 100° (DIELS, OKADA, *B.* **45**, 2440; vgl. STOLLÉ, LEVERKUS, *B.* **46**, 4078). — Blättchen (aus Methanol). F: 186°. — Reduziert FEHLINGsche Lösung. Gibt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure Benzoesäure und Kohlensäuredihydrazid.

Kohlensäure-bis-benzhydrazid, ω.ω'-Dibenzoyl-carbohydrazid $C_{15}H_{14}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von Carbohydrazid mit Benzoylchlorid in Sodalösung (STOLLÉ, KRAUCH, *B.* **47**, 727). — Blättchen mit 2 H_2O (aus Wasser), wasserfreie Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 205°. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, leichter in heißem Alkohol. Löslich in Alkalien mit gelblichgrüner Farbe. — Die ammoniakalische Lösung reduziert Silbernitrat-Lösung. — Gibt mit Natriumhypochlorit-Lösung eine gelbrote Färbung, die unter Gasentwicklung sofort wieder verschwindet.

Hydrazindicarbonsäure-bis-benzhydrazid, ω.ω'-Dibenzoyl-hydrazodicarbonhydrazid $C_{16}H_{16}O_4N_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus salzsaurem Hydrazodicarbonhydrazid und Benzoylchlorid in verd. Sodalösung (STOLLÉ, KRAUCH, *B.* **47**, 725). Beim Erhitzen von Hydrazodicarbonazid mit Benzhydrazid und Pyridin

in Toluol-Lösung im Rohr auf 70° (St., Kr., *B.* **47**, 726). Bei der Reduktion von ω.ω'-Dibenzoyl-azodicarbonhydrazid (s. u.) mit Jodwasserstoff oder $Na_2S_2O_4$ in alkoh. Lösung (St., Kr., *B.* **47**, 727). — Tafeln mit 2 H_2O (aus Wasser), Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 197°. Unlöslich in Äther, sehr wenig löslich in heißem Wasser, löslich in heißem Alkohol. Löslich in Alkalien und Ammoniak mit brauner Farbe. — Gibt in alkal. Lösung mit Natriumhypochlorit ω.ω'-Dibenzoyl-azodicarbonhydrazid. — $Ag_2C_{16}H_{14}O_4N_6$. Violetter Niederschlag.

N.N'-Bis-benzamino-guanidin $C_{15}H_{15}O_2N_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Neben N.N'-Bis-benzamino-N.N'-dibenzoyl-guanidin beim Behandeln von N.N'-Diamino-guanidin mit 2 Mol Benzoylchlorid und Kalilauge (Gaiter, *G.* **45** I, 455). — Perlmutterartige Nadeln oder Schuppen (aus Alkohol). F: 210—211°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

Azodicarbonsäure - bis - benzhydrazid, ω.ω' - Dibenzoyl - azodicarbonhydrazid $C_{16}H_{14}O_4N_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot N:N \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Oxydation von ω.ω'-Dibenzoyl-hydrazodicarbonhydrazid mit Natriumhypochlorit in alkal. Lösung (Stollé, Krauch, *B.* **47**, 726). — Gelbrote Nadeln (aus Alkohol). F: 172° (Zers.). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Äther und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol. — Läßt sich in alkoh. Lösung durch Jodwasserstoff oder $Na_2S_2O_4$ zu ω.ω'-Dibenzoyl-hydrazodicarbonhydrazid reduzieren.

N - Benzoyl - hydrazin - N' - dithiocarbonsäure, Benzoyl - dithiocarbazinsäure $C_9H_9ON_2S_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot SH$. *B.* Beim Behandeln von Benzhydrazid mit Schwefelkohlenstoff und alkoh. Kalilauge (Busch, *J. pr.* [2] **93**, 49). — $KC_8H_7ON_2S_2$. Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol.

N-Benzoyl-hydrazin-N'-dithiocarbonsäuremethylester, Benzoyl-dithiocarbazinsäuremethylester $C_9H_{10}ON_2S_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Man behandelt Benzhydrazid mit Schwefelkohlenstoff und alkoh. Kalilauge und setzt zur Reaktionsflüssigkeit die berechnete Menge Methyljodid zu (Busch, *J. pr.* [2] **93**, 50). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 170°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, ziemlich schwer in Chloroform, Benzol und Äther, sehr schwer in Petroläther. Löslich in Sodalösung.

N-Benzoyl-hydrazin-N'-dithiocarbonsäureäthylester, Benzoyl-dithiocarbazinsäureäthylester $C_{10}H_{12}ON_2S_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Man behandelt Benzhydrazid mit Schwefelkohlenstoff und alkoh. Kalilauge und setzt die berechnete Menge Äthylbromid zur Reaktionsflüssigkeit zu (Busch, *J. pr.* [2] **93**, 51). — Krystalle (aus Benzol), Nadeln (aus Alkohol). F: 104°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Petroläther. Löslich in Sodalösung.

N-Benzoyl-hydrazin-N'-dithiocarbonsäurebenzylester, Benzoyl-dithiocarbazinsäurebenzylester $C_{15}H_{14}ON_2S_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Man behandelt Benzhydrazid mit Schwefelkohlenstoff und alkoh. Kalilauge und setzt die berechnete Menge Benzylchlorid zur Reaktionsflüssigkeit zu (Busch, *J. pr.* [2] **93**, 51). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 151°. Schwer löslich in Äther, Benzol und Chloroform, leicht in heißem Alkohol, unlöslich in Petroläther. Löslich in Sodalösung.

N - Benzoyl - hydrazin - N' - dithiocarbazinsäure - [4 - nitro - benzylester], Benzoyl-dithiocarbazinsäure - [4 - nitro - benzylester] $C_{15}H_{13}O_3N_3S_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Man behandelt Benzhydrazid mit Schwefelkohlenstoff und alkoh. Kalilauge und setzt die berechnete Menge 4-Nitro-benzylchlorid zur Reaktionsflüssigkeit zu (Busch, *J. pr.* [2] **93**, 52). — Nadeln (aus Alkohol). F: 179°. Schwer löslich in Chloroform und Benzol, leicht löslich in siedendem Alkohol.

N.N'-Dibenzoyl-hydrazin-N-carbonsäureäthylester $C_{17}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 327)*. *B.* Beim Auflösen von 4-Benzoyl-2-phenyl-1.3.4-oxdiazolon-(5) in wenig Natriumäthylat enthaltendem Alkohol (Stollé, Krauch, *B.* **45**, 3310; vgl. St., Leverkus, *B.* **46**, 4078).

N.N'-Bis-benzamino-N.N'-dibenzoyl-guanidin $C_{29}H_{23}O_4N_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot C(:NH) \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Neben N.N'-Bis-benzamino-guanidin beim Behandeln von N.N'-Diamino-guanidin mit 2 Mol Benzoylchlorid in Kalilauge (Gaiter, *G.* **45** I, 456). — Krystallpulver. F: 169°. Löslich in Wasser und Alkohol. Löslich in Alkalien. — Wird durch Säuren oder Alkalien in der Wärme sehr leicht unter Bildung von N.N'-Dibenzoyl-hydrazin verseift.

N.N' - Dibenzoyl - hydrazin - N.N' - dicarbonsäurediäthylester $C_{20}H_{20}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Man erhitzt das Quecksilbersalz des Hydrazodicarbonsäurediäthylesters in Tetrachlorkohlenstoff mit Benzoylchlorid auf 100° (Stollé, *B.* **45**, 289). — Krystalle. F: 83°. Sehr leicht löslich in Äther, löslich in Alkohol, Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser.

Dithiokohlensäure - methylester - äthylester - benzoylhydrazon $C_{11}H_{14}ON_2S_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(S \cdot CH_3) \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzoyl-dithiocarbazinsäuremethylester und Äthyljodid oder aus dem Äthylester und Methyljodid in Gegenwart von alkoh. Kalilauge (BUSCH, *J. pr.* [2] **93**, 54). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Benzol + Petroläther). F: 46—47°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Petroläther.

Bei 104° schmelzendes Benzoylhydrazon des Dithiokohlensäure-methylester-benzylesters $C_{16}H_{16}ON_2S_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(S \cdot CH_3) \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoyl-dithiocarbazinsäurebenzylester und Methyljodid in alkoh. Kalilauge (BUSCH, *J. pr.* [2] **93**, 55). — Nadeln (aus Alkohol). F: 104°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, leicht in Äther, ziemlich schwer in Alkohol. Leicht löslich in alkoh. Kalilauge. — Geht beim Schmelzen teilweise in die bei 69° schmelzende Form (s. u.) über.

Bei 69° schmelzendes Benzoylhydrazon des Dithiokohlensäure-methylester-benzylesters $C_{16}H_{16}ON_2S_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(S \cdot CH_3) \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoyl-dithiocarbazinsäuremethylester und Benzylchlorid in alkoh. Kalilauge bei 40—50° (BUSCH, *J. pr.* [2] **93**, 55). — Nadeln (aus Alkohol oder Äther). F: 69°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, leicht in heißem Alkohol und Äther. Leicht löslich in alkoh. Kalilauge. — Geht beim Schmelzen teilweise in die bei 104° schmelzende Form (s. o.) über.

Bei 141° schmelzendes Benzoylhydrazon des Dithiokohlensäure-methylester-[4-nitro-benzylesters] $C_{16}H_{15}O_3N_3S_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(S \cdot CH_3) \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus Benzoyl-dithiocarbazinsäure-[4-nitro-benzylester] und Methyljodid in alkoh. Kalilauge (BUSCH, *J. pr.* [2] **93**, 57). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 141°. Löslich in Chloroform und Benzol. — Lagert sich beim Erhitzen teilweise in die bei 117—118° schmelzende Form (s. u.) um. — Die gelbe Lösung in alkoh. Kalilauge wird langsam, beim Erhitzen sehr schnell, dunkelrot.

Bei 117—118° schmelzendes Benzoylhydrazon des Dithiokohlensäure-methylester-[4-nitro-benzylesters] $C_{16}H_{15}O_3N_3S_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(S \cdot CH_3) \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus Benzoyl-dithiocarbazinsäuremethylester und 4-Nitro-benzylchlorid in alkoh. Kalilauge (BUSCH, *J. pr.* [2] **93**, 56). — Fast farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 117—118°. Leicht löslich in Chloroform und siedendem Benzol, löslich in siedendem Alkohol, schwer löslich in Äther. — Lagert sich beim Erhitzen teilweise in die bei 141° schmelzende Form um. — Die gelbe Lösung in alkoh. Kalilauge wird sehr schnell dunkelrot.

Benzoylhydrazon des Dithiokohlensäuredibenzylesters $C_{23}H_{20}ON_2S_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Entsteht in geringer Menge neben Benzoyl-dithiocarbazinsäurebenzylester beim Behandeln von Benzhydrazid mit Schwefelkohlenstoff und alkoh. Kalilauge und Zufügen von Benzylchlorid zur Reaktionsflüssigkeit (BUSCH, *J. pr.* [2] **93**, 52). — Gelbliche Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 114°. Sehr leicht löslich in Chloroform, weniger leicht in Äther, schwer in Alkohol.

Benzoylhydrazon des Dithiokohlensäure-bis-[4-nitro-benzylesters] $C_{23}H_{18}O_5N_4S_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$. *B.* Entsteht in geringer Menge neben Benzoyl-dithiocarbazinsäure-[4-nitro-benzylester] beim Behandeln von Benzhydrazid mit Schwefelkohlenstoff und alkoh. Kalilauge und Zufügen von 4-Nitro-benzylchlorid zur Reaktionsflüssigkeit (BUSCH, *J. pr.* [2] **93**, 53). — Stäbchen oder Säulen (aus Chloroform + Alkohol). F: 157°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Benzol und Chloroform, löslich in Äther, schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Petroläther.

1-Benzoyl-semicarbazid-essigsäure-(1)-äthylester $C_{12}H_{15}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Semicarbazinoessigsäureäthylester mit 1 Mol Benzoylchlorid in Essigester in Gegenwart von Natriumbicarbonat (BAILEY, READ, *Am. Soc.* **36**, 1763). — Platten (aus Wasser). F: 172°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Essigester, schwer in Äther und Benzol. — Gibt beim Erhitzen mit verd. Kalilauge 5-Phenyl-1.2.4-triazolon-(3)-essigsäure-(1) (Syst. No. 3876).

ω.ω'-Dibenzoyl-d-weinsäuredihydrazid, d-Weinsäure-bis-benzhydrazid $C_{18}H_{18}O_6N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von d-Weinsäuredihydrazid mit Benzoylchlorid und Natronlauge (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 218). — Graue Krystalle (aus Alkohol). Färbt sich bei ca. 200° braun; F: 219°. Unlöslich in Wasser und Äther.

Hippenylureidobernsteinsäure-bis-benzhydrazid $C_{27}H_{27}O_6N_7 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Hippenylureidobernsteinsäuredihydrazid (S. 100) und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 105). — Weißes Pulver. F: 207° (Zers.). Schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

Methandisulfonsäure - bis - benzhydrazid, Methionsäure - bis - benzhydrazid $C_{15}H_{16}O_2N_4S_2 = [C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot SO_2]_2CH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Methionsäuredichlorid mit Benzoylhydrazin in Chloroform + Äther (SCHROETER, *A.* **418**, 223). — Nadeln (aus Alkohol oder verd. Aceton). F: 204—205° (Zers.). Löslich in Natronlauge.

Schwefelsäure-bis-benzhydrazid $C_{14}H_{14}O_4N_4S = [C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot NH]_2SO_2$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus dem Hydrazinsalz des Schwefelsäuredihydrazids und Benzoylchlorid in Natronlauge (EPHRAIM, LASOCKI, *B.* **44**, 402). — $Na_2C_{14}H_{12}O_4N_4S$. Seidenglänzende Krystalle.

N-Nitroso-N-methyl-N'-benzoyl-hydrazin $C_8H_9O_2N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot N(NO)\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Nitroso-N-methyl-hydrazin und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (THIELE, *A.* **376**, 248). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 120° und 127° (Zers.). Leicht löslich in Alkalien.

Benzalbenzhydrazid - imid bezw. Benzamid - benzalhydrazon $C_{14}H_{13}N_3 = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot C(NH_2):N\cdot N:CH\cdot C_6H_5$, **Benzal-benzamidrazon**, von STOLLÉ, HELWERTH „Benzalbenzhydrazidin" genannt. *B.* Neben anderen Produkten beim Einleiten von Ammoniak in die siedende alkoholische Lösung von Benzal-[α-chlor-benzal]-hydrazin (STOLLÉ, HELWERTH, *B.* **47**, 1136). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 134°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Löslich in verd. Mineralsäuren.

Benzalbenzhydrazid - äthylimid bezw. N - Äthyl - benzamid - benzalhydrazon $C_{16}H_{17}N_3 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot C(NH\cdot C_2H_5):N\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzal-[α-chlor-benzal]-hydrazin und Äthylamin in Benzol, zunächst unter Kühlung mit einer Kältemischung, dann bei Zimmertemperatur (STOLLÉ, HELWERTH, *B.* **47**, 1136). — $C_{16}H_{17}N_3 + HCl$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 106°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

N.N'-Bis-[α-imino-benzyl]-hydrazin bezw. Bis-[α-amino-benzal]-hydrazin, „Dibenzenylhydrazidin" $C_{14}H_{14}N_4 = C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot C(NH_2):N\cdot N:C(NH_2)\cdot C_6H_5$ *(S. 329)*. *B.* Aus Mandelsäurenitril und Hydrazinhydrat in alkoh. Lösung oder ohne Lösungsmittel (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **97**, 194, 196). — Schmilzt unscharf zwischen 180° und 190° (Übergang in 3.5-Diphenyl-1.2.4-triazol?) (D., *J. pr.* [2] **97**, 185). — Das Hydrochlorid liefert beim Kochen mit Wasser 3.5-Diphenyl-1.2.4-triazol. — $C_{14}H_{14}N_4 + 2HCl$. Leicht löslich in Wasser.

Benzal-[α-chlor-benzal]-hydrazin $C_{14}H_{11}N_2Cl = C_6H_5\cdot CCl:N\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol Chlor auf Benzaldazin in Tetrachlorkohlenstoff (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **85**, 387; ST., HELWERTH, *B.* **47**, 1135; vgl. a. CURTIUS, QUEDENFELDT, *J. pr.* [2] **58**, 392). — Prismen (aus Äther). F: 57° (ST., H.). — Liefert bei der Einw. von Chlor auf die siedende Lösung in Tetrachlorkohlenstoff Benzonitril und geringe Mengen Bis-[α-chlor-benzal]-hydrazin (ST.). Beim Einleiten von Ammoniak in die siedende alkoholische Lösung erhält man Benzal-benzamidrazon (s. o.), 3.5-Diphenyl-1.2.4-triazol und geringe Mengen 3.6-Diphenyl-1.2.4.5-tetrazin; reagiert analog mit Äthylamin und Anilin (ST., H.). Beim Behandeln mit Hydrazinhydrat in Äther entsteht Benzal-benzhydrazidin (s. u.) (ST., H.). Geht beim Behandeln mit Silbernitrat in Alkohol oder beim Erwärmen mit Sodalösung (ST.), z. T. auch bei langem Aufbewahren an der Luft (ST., H.) in Benzal-benzhydrazid (S. 130) über. Einw. von Phenylhydrazin: ST., H., *B.* **47**, 1140.

Bis-[α-chlor-benzal]-hydrazin $C_{14}H_{10}N_2Cl_2 = C_6H_5\cdot CCl:N\cdot N:CCl\cdot C_6H_5$ *(S. 330)*. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Benzaldazin in Tetrachlorkohlenstoff (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **85**, 386). — Liefert mit Phenylmagnesiumbromid in Benzol + Äther Diphenylketazin.

Benzal-benzhydrazidin $C_{14}H_{14}N_4 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH_2)\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot C(NH\cdot NH_2):N\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von Benzal-[α-chlor-benzal]-hydrazin mit 3 Mol Hydrazinhydrat in Äther (STOLLÉ, HELWERTH, *B.* **47**, 1137). — Blättchen (aus Alkohol oder Essigester). Schmilzt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 175° und 185° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol und Essigester, sehr schwer in Äther. — Reduziert Silbernitrat in alkoh. Lösung. Wird beim Kochen mit Wasser teilweise zersetzt. Gibt bei der Einw. von kalter Salzsäure das Hydrochlorid des Dibenzalbenzhydrazidins (s. u.). Bei Einw. von salpetriger Säure erhält man Benzazid-benzalhydrazon (S. 136).

Dibenzal-benzhydrazidin $C_{21}H_{18}N_4 = C_6H_5\cdot C(NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5):N\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzalbenzhydrazidin durch Kochen mit Benzaldehyd in Alkohol oder durch Behandeln mit kalter Salzsäure (STOLLÉ, HELWERTH, *B.* **47**, 1138, 1139). — Graugelbliche Nadeln (aus Alkohol oder Petroläther). F: 113°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, weniger löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser. — Die alkoh. Lösung gibt mit Silbernitrat und etwas Ammoniak einen gelben, in heißem Alkohol löslichen Niederschlag. Konzentrierte Salpeter-

säure erzeugt eine rote Färbung. — $C_{21}H_{19}N_4 + HCl$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol oder Essigester). Schmilzt unscharf bei ca. 145°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser.

Dibenzoyl-diimid, Azodibenzoyl $C_{14}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N:N \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 331)*. *B.* Durch Behandeln der Quecksilberverbindung des N.N'-Dibenzoyl-hydrazins mit ca. $^1/_2$ Mol Brom in Äther (STOLLÉ, *B.* **45**, 279). — Verpufft beim Eintragen in einen auf 270° erhitzten, mit Kohlendioxyd gefüllten Kolben unter Bildung von 2.5-Diphenyl-1.3.4-oxdiazol und geringen Mengen Benzil (St.). Beim Erhitzen mit Benzaldehyd auf 110° erhält man Tribenzoylhydrazin und wenig 2.5-Diphenyl-1.3.4-oxdiazol (St.). Gibt mit Diazoessigester in absol. Alkohol oder ohne Verdünnungsmittel Dibenzoylhydraziessigsäureäthylester (Syst. No. 3641) und wenig Tribenzoylhydrazin (MÜLLER, *B.* **47**, 3015).

Benzamid-benzalhydrazon $C_{14}H_{11}N_5 = C_6H_5 \cdot C(N_3):N \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von salpetriger Säure auf Benzal-benzhydrazidin (STOLLÉ, HELWERTH, *B.* **47**, 1139). — Gelbe Nadeln (aus Äther oder Alkohol). F: 72°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Verpufft bei schnellem Erhitzen über den Schmelzpunkt. Gibt beim Aufbewahren mit Natriumäthylat-Lösung Benzal-benzhydrazid. Liefert beim Kochen mit Alkohol 1-Benzalamino-5-phenyl-1.2.3.4-tetrazol.

Kupplungsprodukt aus Benzoesäure und Phosphorwasserstoff.

Benzophosphid $C_7H_7OP = C_6H_5 \cdot CO \cdot PH_2$. *B.* Durch Einw. von Phosphorwasserstoff auf Benzoylchlorid (EVANS, TILT, *Am.* **44**, 362). — Gelbliches Pulver. Leicht löslich in absol. Alkohol, löslich in Chloroform, unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser. — Gibt zwischen 125° und 200° Gas ab und geht in eine schwammige Masse über. Entwickelt an feuchter Luft langsam Phosphorwasserstoff.

Substitutionsprodukte der Benzoesäure.

a) Fluor-Derivate.

2-Fluor-benzoesäure, o-Fluor-benzoesäure $C_7H_5O_2F = C_6H_4F \cdot CO_2H$ *(S. 333)*. *B.* Zur Bildung durch Oxydation von 2-Fluor-toluol mit $KMnO_4$ vgl. HOLLEMAN, SLOTHOUWER, *C.* **1911 I**, 74; SL., *R.* **33**, 325; COHEN, *Soc.* **99**, 1063. Neben 2-Fluor-benzylalkohol und 2-Fluor-benzaldehyd durch Chlorieren von 2-Fluor-toluol bei Gegenwart von PCl_5 im Tageslicht und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Wasser und $CaCO_3$ auf 130° (RINKES, *C.* **1919 I**, 821). Durch Oxydation von 2-Fluor-benzaldehyd mit $KMnO_4$ (R., *Chem. Weekbl.* **16** [1919], 207). — Krystalle (aus Wasser). F: 124° (C.), 123° (H., SL.; SL., *R.* **33**, 326), 122° (H. MEYER, HUB, *M.* **31**, 934). Bei 32° lösen sich 8,8 g in 1 l Wasser (SL., *R.* **33**, 328). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: SL., *R.* **33**, 328. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: 3×10^{-4} (SL.). — Liefert mit Salpetersäure (D: 1,52) bei 0° viel 6-Fluor-3-nitro-benzoesäure und wenig 2-Fluor-3(?)-nitro-benzoesäure (SL., *R.* **33**, 334). — Salze: SL., *R.* **33**, 332. — $NaC_7H_4O_2F$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Cu(OH)C_7H_4O_2F$. Hellblaues Pulver. Unlöslich in Wasser. — $AgC_7H_4O_2F$. Tafeln. Schwer löslich in Wasser. — $Mg(OH)C_7H_4O_2F + 3H_2O$. Nadeln. Löslich in Wasser. — $Ca(C_7H_4O_2F)_2 + 2H_2O$. Prismen. Schwer löslich in Wasser. — $Sr(C_7H_4O_2F)_2 + 2H_2O$. Prismen. Löslich in Wasser. — $Ba(C_7H_4O_2F)_2 + H_2O$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser. — $Zn(C_7H_4O_2F)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Zn(OH)C_7H_4O_2F$. Leicht löslich in Wasser. — $Cd(C_7H_4O_2F)_2 + H_2O$. Tafeln. Löslich in Wasser. — $Cd(C_7H_4O_2F)_2 + 2^1/_2H_2O$. Körnig. Schwer löslich in Wasser.

Methylester $C_8H_7O_2F = C_6H_4F \cdot CO_2 \cdot CH_3$. F: —20° (H. MEYER, HUB, *M.* **31**, 935). Kp: 207° (korr.) (M., H.), 209° (HOLLEMAN, SLOTHOUWER, *C.* **1911 I**, 74; SL., *R.* **33**, 330).

Äthylester $C_9H_9O_2F = C_6H_4F \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Kp: 221° (HOLLEMAN, SLOTHOUWER, *C.* **1911 I**, 74; SL., *R.* **33**, 331).

l-Menthylester $C_{17}H_{23}O_2F = C_6H_4F \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus 2-Fluor-benzoylchlorid und l-Menthol bei 120—130° (COHEN, *Soc.* **99**, 1062). — Kp_{12}: 181—185°. D_4^{20}: 1,055; D_4^{100}: 0,9972; $[\alpha]_D^{20}$: —70,0°; $[\alpha]_D^{100}$: —68,0° (C., *Soc.* **99**, 1060).

2-Fluor-benzoylchlorid $C_7H_4OClF = C_6H_4F \cdot COCl$. F: 4° (H. MEYER, HUB, *M.* **31**, 934). Kp: 204° (korr.) (M., H.), 206° (HOLLEMAN, SLOTHOUWER, *C.* **1911 I**, 74; SL., *R.* **33**, 328); Kp_{32}: 99° (COHEN, *Soc.* **99**, 1062).

2-Fluor-benzamid $C_7H_6ONF = C_6H_4F \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 114° (H. MEYER, HUB, *M.* **31**, 936), 116° (HOLLEMAN, SLOTHOUWER, *C.* **1911 I**, 74; SL., *R.* **33**, 330).

2-Fluor-benzoesäure-chloramid $C_7H_5ONClF = C_6H_4F \cdot CO \cdot NHCl$. *B.* Aus 2-Fluor-benzamid durch Einw. von Natriumhypochloritlösung und verd. Schwefelsäure bei 0° (RINKES, *C.* **1919 I**, 822). — Prismen (aus Benzol). F: 87°. — Gibt mit Barytwasser bei 35° das Bariumsalz der 2-Fluor-carbanilsäure, bei der Wasserdampfdestillation 2-Fluor-anilin.

3-Fluor-benzoesäure, m-Fluor-benzoesäure $C_7H_5O_2F = C_6H_4F \cdot CO_2H$ *(S. 333).* *B.* Zur Bildung durch Oxydation von 3-Fluor-toluol mit $KMnO_4$ vgl. HOLLEMAN, SLOTHOUWER, *C.* **1911 I**, 74; SL., *R.* **33**, 325; COHEN, *Soc.* **99**, 1063. — F: 124° (H. MEYER, HUB, *M.* **31**, 934), 123,6° (H., SL.; SL., *R.* **33**, 326), 123° (C.). Bei 32° lösen sich 3,1 g in 1 l Wasser (SL., *R.* **33**, 328). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: SL. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1{,}4 \times 10^{-4}$ (SL.). — Liefert mit Salpetersäure (D: 1,52) bei 0° 5-Fluor-2-nitro-benzoesäure(?) (SL., *R.* **33**, 336). — Salze: SL., *R.* **33**, 333. — $NaC_7H_4O_2F$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $KC_7H_4O_2F$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Cu(OH)C_7H_4O_2F$. Hellblaues Pulver. Unlöslich in Wasser. — $AgC_7H_4O_2F$. Nadeln. Löslich in heißem Wasser. — $Ca(C_7H_4O_2F)_2 + 3H_2O$. Tafeln. Löslich in heißem Wasser. — $Ba(C_7H_4O_2F)_2 + 3H_2O$. Tafeln. Löslich in heißem Wasser. — $Ba(C_7H_4O_2F)_2 + 4H_2O$. Tafeln. Schwerer löslich als das Trihydrat. — $Cd(C_7H_4O_2F)_2 + 2H_2O$. Tafeln. Löslich in Wasser.

Methylester $C_8H_7O_2F = C_6H_4F \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 333).* F: —10° (H. MEYER, HUB, *M.* **31**, 935). Kp: 194—195° (korr.) (M., H.), 197° (HOLLEMAN, SLOTHOUWER, *C.* **1911 I**, 74; SL., *R.* **33**, 330).

Äthylester $C_9H_9O_2F = C_6H_4F \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Kp: 209° (HOLLEMAN, SLOTHOUWER, *C.* **1911 I**, 74; SL., *R.* **33**, 331).

l-Menthylester $C_{17}H_{23}O_2F = C_6H_4F \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus 3-Fluor-benzoylchlorid und l-Menthol bei 120—130° (COHEN, *Soc.* **99**, 1062). — Kp_{15}: 186°. D_4^{20}: 1,050; D_4^{100}: 0,9922; $[\alpha]_D^{20}$: —84,8°; $[\alpha]_D^{100}$: —82,5° (C., *Soc.* **99**, 1060).

3-Fluor-benzoylchlorid $C_7H_4OClF = C_6H_4F \cdot COCl$. F: —30° (H. MEYER, HUB, *M.* **31**, 934). Kp: 189° (korr.) (M., H.), 189° (HOLLEMAN, SLOTHOUWER, *C.* **1911 I**, 74; SL., *R.* **33**, 329); Kp_{18}: 91° (COHEN, *Soc.* **99**, 1063).

3-Fluor-benzamid $C_7H_6ONF = C_6H_4F \cdot CO \cdot NH_2$. Blättchen (aus Wasser). F: 130° (HOLLEMAN, SLOTHOUWER, *C.* **1911 I**, 74; SL., *R.* **33**, 330), 128—129° (H. MEYER, HUB, *M.* **31**, 936).

4-Fluor-benzoesäure, p-Fluor-benzoesäure $C_7H_5O_2F = C_6H_4F \cdot CO_2H$ *(S. 333).* *B.* Zur Bildung durch Oxydation von 4-Fluor-toluol mit $KMnO_4$ vgl. HOLLEMAN, SLOTHOUWER, *C.* **1911 I**, 74; SL., *R.* **33**, 325; COHEN, *Soc.* **99**, 1062; KOOPAL, *R.* **34**, 152. Durch Oxydation von 4-Fluor-benzaldehyd an der Luft (RINKES, *C.* **1919 I**, 821). — F: 182,6° (K., *R.* **34**, 176), 182° (H., SL.; SL., *R.* **33**, 326; C.; H. MEYER, HUB, *M.* **31**, 934). Löslichkeit in Wasser bei 32°: 1,1 g/l (SL., *R.* **33**, 328). — Thermische Analyse des Systems mit Benzoesäure: K. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: SL. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: ca. $1{,}4 \times 10^{-4}$ (SL.). — Gibt beim Eintragen in siedende Salpetersäure (D: 1,52) 4-Fluor-3-nitro-benzoesäure (SL., *R.* **33**, 337). — Salze: SL., *R.* **33**, 333. $NaC_7H_4O_2F$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Cu(C_7H_4O_2F)_2$. Hellblaues Pulver. — $AgC_7H_4O_2F$. Tafeln. — $Ca(C_7H_4O_2F)_2 + 3H_2O$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_7H_4O_2F)_2$. Prismen. Schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_7H_4O_2F)_2 + 2H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_7H_4O_2F)_2 + 4H_2O$. Prismen. Schwer löslich in Wasser. — $Zn(C_7H_4O_2F)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Cd(C_7H_4O_2F)_2 + 4H_2O$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser. — $Pb(OH)C_7H_4O_2F + 3H_2O$. Nadeln. Löslich in heißem Wasser.

Methylester $C_8H_7O_2F = C_6H_4F \cdot CO_2 \cdot CH_3$. F: 4,5° (H. MEYER, HUB, *M.* **31**, 935). Kp: 197° (korr.) (M., H.), 198° (HOLLEMAN, SLOTHOUWER, *C.* **1911 I**, 74; SL., *R.* **33**, 330).

Äthylester $C_9H_9O_2F = C_6H_4F \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 334).* F: 26°; Kp: 210° (HOLLEMAN, SLOTHOUWER, *C.* **1911 I**, 74; SL., *R.* **33**, 331).

l-Menthylester $C_{17}H_{23}O_2F = C_6H_4F \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus 4-Fluor-benzoylchlorid und l-Menthol bei 120—130° (COHEN, *Soc.* **99**, 1060, 1062, 1063). — Nadeln. F: 36°; Kp_{20}: 188—189° (C.). D_4^{20}: 1,052; D_4^{100}: 0,9933 (C.). $[\alpha]_D^{20}$: —86,1°; $[\alpha]_D^{100}$: —82,8° (unverd.) (C.); $[\alpha]_D$: —81,45° (in Pyridin; p = 5), —81,70° (in Chloroform; p = 5), —84,37° (in Alkohol; p = 5), —90,24° (in CS_2; p = 5), —86,80° (in Benzol; p = 5); Rotationsdispersion in diesen Lösungsmitteln: KENYON, PICKARD, *Soc.* **107**, 53.

4-Fluor-benzoylchlorid $C_7H_4OClF = C_6H_4F \cdot COCl$. F: 9° (H. MEYER, HUB, *M.* **31**, 934). Kp: 191—192° (korr.) (M., H.), 193° (HOLLEMAN, SLOTHOUWER, *C.* **1911 I**, 74; SL., *R.* **33**, 329), 190° (KOOPAL, *R.* **34**, 153); Kp_{38}: 104° (COHEN, *Soc.* **99**, 1063). — Reagiert sehr langsam mit Kalilauge (K.).

4-Fluor-benzamid $C_7H_6ONF = C_6H_4F \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). F: 153° (H. MEYER, HUB, *M.* **31**, 936), 154,5° (HOLLEMAN, SLOTHOUWER, *C.* **1911 I**, 74; SL., *R.* **33**, 330).

4-Fluor-benzonitril $C_7H_4NF = C_6H_4F \cdot CN$. *B.* Durch Diazotieren von 4-Fluoranilin und darauffolgendes Behandeln mit CuCN-Lösung bei 60—70° (RINKES, *C.* **1914 I**, 2036). Durch Erwärmen von *β*-4-Fluor-benzaldoxim mit Acetanhydrid und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Sodalösung (R., *C.* **1919 I**, 821). — Nadeln (aus Petroläther). E: 34,8°. Kp_{750}: 188,2°.

b) Chlor-Derivate.

2-Chlor-benzoesäure, o-Chlor-benzoesäure $C_7H_5O_2Cl = C_6H_5Cl \cdot CO_2H$ *(S. 334)*. *B.* Durch Verseifen von o-Chlor-benzotrichlorid (Höchster Farbw., D. R. P. 229873; *C.* **1911 I**, 358; *Frdl.* **10**, 116). Man kocht die durch Einw. von Thionylchlorid auf 2-Nitro-toluol bei 200—220° (H. MEYER, *M.* **36**, 730), auf o-toluolsulfonsaures Natrium bei 250—260° (H. F., D. R. P. 282133; *C.* **1915 I**, 464; *Frdl.* **12**, 171) oder auf o-Toluolsulfochlorid bei 230—250° (M.) erhaltenen Reaktionsprodukte mit Wasser. Vgl. a. Bildung des Chlorids, S. 139.

E: 140,65° (BORNWATER, HOLLEMAN, *R.* **31**, 223). Absorptionsspektrum in Alkohol: SCHEIBER, *B.* **45**, 2403; PURVIS, *Soc.* **107**, 970. Bei 14—16° enthalten 100 cm³ der Lösung in Ligroin 0,07 g, in CCl_4 0,6 g, in Benzol 0,9 g, in Schwefelkohlenstoff 0,5 g, in Äther 17 g, in Aceton 28,4 g, in Äthylacetat 13,2 g, in 75%iger Essigsäure 6,2 g 2-Chlor-benzoesäure (B., H., *R.* **31**, 231). Löslichkeit in wäßr. Natriumacetat- und Natriumformiat-Lösung bei 25°: PHILIP, GARNER, *Soc.* **95**, 1469. Zustandsdiagramm der Gemische mit Wasser und Mischbarkeit der unterkühlten Säure mit Wasser: FLASCHNER, RANKIN, *M.* **31**, 43. Thermische Analyse der binären Systeme mit Benzoesäure (Eutektikum bei 91,1° und ca. 41 Gew.-% 2-Chlor-benzoesäure): B., H., *R.* **31**, 244; mit 3-Chlor-benzoesäure und 4-Chlor-benzoesäure: B., H., *R.* **31**, 246. Erstarrungspunkte einiger Gemische mit 4-Nitro-benzoesäure und mit 3- und 4-Nitro-benzoesäure: HOLLEMAN, VERMEULEN, DE MOOY, *R.* **33**, 31. Kryoskopisches Verhalten in absol. Schwefelsäure: ODDO, CASALINO, *G.* **47 II**, 208. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: WIGHTMAN, JONES, *Am.* **46**, 93; KENDALL, *Soc.* **101**, 1287; *C.* **1914 I**, 842; in Wasser bei 0—65°: WIGH., J., *Am.* **46**, 93; **48**, 338; in Alkohol bei 15°, 25° und 35°: WIGH., WIESEL, J., *Am. Soc.* **36**, 2251. Elektrische Leitfähigkeit des Natriumsalzes in Wasser bei 0—65°: WIGH., J., *Am.* **46**, 67; **48**, 324. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: 1,28—1,30×10⁻³ (K., *Soc.* **101**, 1287), 1,21—1,38×10⁻³ (WIGH., J., *Am.* **46**, 93). Zur Dissoziation vgl. a. SCHEIBER, *B.* **45**, 2402.

Wird beim Erhitzen mit Barytwasser auf 190—200° nicht verändert (H. MEYER, BEER, LASCH, *M.* **34**, 1669). Liefert beim Erhitzen mit Calciumhydroxyd und Wasser auf 160° bis 170° im Kupferkessel Salicylsäure (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 288116; *C.* **1915 II**, 1269; *Frdl.* **12**, 159). Gibt mit Quecksilberoxyd oder Mercuriacetat bei 130—140° das Anhydrid der 2-Chlor-x-hydroxymercuri-benzoesäure (Syst. No. 2354) (SCHRAUTH, SCHOELLER, D. R. P. 234054; *C.* **1911 I**, 1566; *Frdl.* **10**, 1276; BAYER & Co., D. R. P. 234914; *C.* **1911 II**, 112; *Frdl.* **10**, 1269). Geschwindigkeit der Veresterung mit Methanol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 15°: SUDBOROUGH, TURNER, *Soc.* **101**, 239; mit Äthylalkohol allein bei 25°: WIGHTMAN, WIESEL, JONES, *Am. Soc.* **36**, 2254. — $NH_4C_7H_4O_2Cl$ *(S. 335)*. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Essigsäure, schwer in Äther; die wäßr. Lösung reagiert neutral (MCMASTER, GODLOVE, *Am. Soc.* **37**, 2183). — $KC_7H_4O_2Cl$. Gibt eine krystallinisch-flüssige Schmelze (VORLÄNDER, HUTH, *B.* **43**, 3129). — Über ein Scandiumsalz vgl. CROOKES, *C.* **1910 II**, 546; *Chem. N.* **102**, 99.

2-Chlor-benzoesäureäthylester $C_9H_9O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 336)*. Kp_{15}: 122,5° (MCCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* **107**, 159). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch alkoh. Kalilauge bei 30°: McC., Sc.

2-Chlor-benzoesäure-[4-nitro-benzylester] $C_{14}H_{10}O_4NCl = C_6H_4Cl \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 2-chlor-benzoesaurem Natrium und p-Nitro-benzylbromid in siedendem Alkohol (REID, *Am. Soc.* **39**, 132). — Krystalle (aus Alkohol). F: 106°. 1 g löst sich in 22 cm³ heißem und in 690 cm³ kaltem 78%igem Alkohol.

2-Chlor-benzoesäure-[*β*-oxy-äthylester], Äthylenglykol-mono-[2-chlor-benzoat] $C_9H_9O_3Cl = C_6H_4Cl \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von 2-chlor-benzoesaurem Natrium mit 1 Mol Äthylenchlorid und wenig Wasser auf 110—120° (BAYER & Co., D. R. P. 245532; *C.* **1912 I**, 1407; *Frdl.* **10**, 1106). — Kp_{20}: 205°.

[2-Chlor-benzoesäure]-anhydrid $C_{14}H_8O_3Cl_2 = (C_6H_4Cl \cdot CO)_2O$. *B.* Durch Einw. von Oxalylchlorid auf 2-Chlor-benzoesäure in siedendem Benzol (ADAMS, WIRTH, FRENCH, *Am. Soc.* **40**, 427). — Nadeln (aus Alkohol). F: 78—79°.

Bis-[2-chlor-benzoyl]-d-weinsäure-dimethylester $C_{20}H_{16}O_8Cl_2 = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 2-Chlor-benzoylchlorid und d-Weinsäuredimethylester bei 115—160° (FRANKLAND, CARTER, ADAMS, *Soc.* **101**, 2477). — Nadeln (aus Alkohol). F: 71°. $D_4^{24.4}$: 1,3004; D_4^{126}: 1,2803; D_4^{160}: 1,2565. $[\alpha]_D$ der unverdünnten Substanz zwischen 13,1° (—48,83° [unterkühlt]) und 99,2° (—46,80°): F., C., A.; $[\alpha]_D^{20}$: —52,0° (in Alkohol;

p = 1,6). Leicht löslich in Äther und Chloroform, schwer in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser.

2-Chlor-benzoylchlorid $C_7H_4OCl_2 = C_6H_4Cl \cdot COCl$ *(S. 336)*. *B.* Durch Einw. von Chlor auf 2-Chlor-benzaldehyd bei 140—160°; Ausbeute 70—80% der Theorie (Organic Syntheses **9** [New York 1929], S. 34). — Kp_{10}: 93—95°; Kp_{60}: 137—139°.

3-Chlor-benzoesäure, m-Chlor-benzoesäure $C_7H_5O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CO_2H$ *(S. 337)*. *B.* Durch Oxydation von 3-Chlor-toluol mit 5%iger $KMnO_4$-Lösung (BORNWATER, HOLLEMAN, *R.* **31**, 225). Entsteht in 70%iger Ausbeute, neben 2.5- und 3.4-Dichlor-benzoesäure, bei der Einw. von Chlor auf Benzoesäure in Gegenwart von wasserfreiem Ferrichlorid bei gewöhnlicher Temperatur (B., H., *R.* **31**, 236). Beim Erwärmen von Benzoesäure mit Königswasser (GLUUD, KEMPF, *Soc.* **103**, 1531; G., D. R. P. 266577; *C.* **1913** II, 1783; *Frdl.* **11**, 208). — F: 157,5° (KOOPAL, *R.* **34**, 144), 155—156° (korr.) (G., D. R. P. 266577); E: 154,9° (B., H., *R.* **31**, 225). Absorptionsspektrum in Alkohol: SCHEIBER, *B.* **45**, 2403; PURVIS, *Soc.* **107**, 970. Bei 14—16° enthalten 100 cm³ der Lösung in Ligroin 0,08 g, in Tetrachlorkohlenstoff 0,48 g, in Benzol 0,66 g, in Schwefelkohlenstoff 0,62 g, in Äther 14 g (B., H., *R.* **31**, 231). Zustandsdiagramm der Gemische mit Wasser und Mischbarkeit der unterkühlten Säure mit Wasser: FLASCHNER, RANKIN, *M.* **31**, 43. Thermische Analyse der binären Systeme mit Benzoesäure (Eutektikum bei 95,4° und ca. 37 Gew.-% 3-Chlor-benzoesäure), mit 2-Chlor-benzoesäure (Eutektikum bei ca. 110° und ca. 45% 3-Chlor-benzoesäure) und mit 4-Chlor-benzoesäure: BORNWATER, HOLLEMAN, *R.* **31**, 244, 246. Kryoskopisches Verhalten in absol. Schwefelsäure: ODDO, CASALINO, *G.* **47** II, 208. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 0°, 12,5°, 25° und 35°: SMITH, JONES, *Am.* **50**, 28; in absol. Alkohol bei 15°, 25° und 35°: LLOYD, WIESEL, JONES, *Am. Soc.* **38**, 126. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1{,}53—1{,}59 \times 10^{-4}$ (S., J.). Zur Dissoziation vgl. a. SCHEIBER, *B.* **45**, 2402. — Zur Nitrierung mit höchstkonzentrierter Salpetersäure (MONTAGNE, *R.* **19**, 55; HOLLEMAN, DE BRUYN, *R.* **20**, 212) vgl. noch H., *R.* **29**, 394.

$NH_4C_7H_4O_2Cl$. Etwas hygroskopisches Krystallpulver (aus Alkohol) (McMASTER, GODLOVE, *Am. Soc.* **37**, 2184), Blättchen (aus Aceton + Petroläther) (GLUUD, KEMPF, *Soc.* **103**, 1533). F: 203—204° (Zers.) (GL., K.). Leicht löslich in Wasser (GL., K.; McM., Go.) und Alkohol, unlöslich in Äther (McM., Go.). Wird beim Erwärmen mit Wasser oder organischen Lösungsmitteln zersetzt (GL., K.). — Hydroxylaminsalz. Nadeln (aus Xylol). F: 145—146° (Zers.) (GL., K., *Soc.* **103**, 1533). Leicht löslich in warmem Wasser. Liefert beim Erhitzen auf 170° das Ammoniumsalz und freie 3-Chlor-benzoesäure. — Natriumsalz. Gibt eine krystallinisch-flüssige Schmelze (VORLÄNDER, HUTH, *B.* **43**, 3129). — $KC_7H_4O_2Cl$. Gibt eine krystallinisch-flüssige Schmelze (V., H.). Lösungsvermögen der wäßr. Lösung für organische Substanzen: NEUBERG, *Bio. Z.* **76**, 134.

3-Chlor-benzoesäureäthylester $C_9H_9O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 338)*. $Kp_{21,5}$: 124° (CURTIUS, MELSBACH, *J. pr.* [2] **81**, 536); Kp_{12}: 119° (McCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* **107**, 159). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch alkoh. Kalilauge bei 30°: McC., Sc.

3-Chlor-benzoesäure-l-menthylester $C_{17}H_{23}O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ *(S. 338)*. $[\alpha]_D$: —85,2° (in Schwefelkohlenstoff; p = 5); Rotationsdispersion dieser Lösung: KENYON, PICKARD, *Soc.* **107**, 53.

[3-Chlor-benzoesäure]-anhydrid $C_{14}H_8O_3Cl_2 = (C_6H_4Cl \cdot CO)_2O$. *B.* Aus 3-Chlor-benzoesäure durch Erwärmen mit Oxalylchlorid in Benzol (ADAMS, WIRTH, FRENCH, *Am. Soc.* **40**, 427). — Nadeln (aus Alkohol). F: 95°.

Bis-[3-chlor-benzoyl]-d-weinsäure-dimethylester $C_{20}H_{16}O_8Cl_2 = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 3-Chlor-benzoylchlorid und d-Weinsäuredimethylester bei 140—160° (FRANKLAND, CARTER, ADAMS, *Soc.* **101**, 2478). — Tafeln (aus Alkohol). F: 80°. D_4^t zwischen 66° (1,3089 [unterkühlt]) und 144,2° (1,2352): F., C., A. $[\alpha]_D$ der unverdünnten Substanz zwischen 16,2° (—92,09° [unterkühlt]) und 99° (—77,58°): F., C., A.; $[\alpha]_D^{20}$: —86,7° (in Alkohol; p = 2).

3-Chlor-benzoylchlorid $C_7H_4OCl_2 = C_6H_4Cl \cdot COCl$ *(S. 338)*. Zur Darstellung aus 3-Chlor-benzoesäure und Thionylchlorid vgl. FRANKLAND, CARTER, ADAMS, *Soc.* **101**, 2476.

3-Chlor-benzhydrazid, 3-Chlor-benzoylhydrazin $C_7H_7ON_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ *(S. 339)*. Geht bei der Einw. von verdünnter wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Natronlauge in 3-Chlor-benzaldehyd-[3-chlor-benzoylhydrazon] (s. u.) über (CURTIUS, MELSBACH, *J. pr.* [2] **81**, 537).

[3-Chlor-benzal]-[3-chlor-benzhydrazid], 3-Chlor-benzaldehyd-[3-chlor-benzoylhydrazon] $C_{14}H_{10}ON_2Cl_2 = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot NH \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 3-Chlor-benzhydrazid durch Einw. von verdünnter wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Natronlauge

(CURTIUS, MELSBACH, *J. pr.* [2] **81**, 537) oder durch Umsetzung mit 3-Chlor-benzaldehyd in Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure (C., M., *J. pr.* [2] **81**, 536). — Krystalle (aus Alkohol). Sintert bei 130°, F: 147—148°. Sehr wenig löslich in Äther, löslich in Benzol, schwer löslich in kaltem, sehr leicht löslich in heißem Alkohol.

4-Chlor-benzoesäure, p-Chlor-benzoesäure $C_7H_5O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CO_2H$ *(S. 340)*. *B.* Man kocht die durch Einw. von Thionylchlorid auf p-Nitro-toluol bei 200—220° (H. MEYER, *M.* **36**, 730), auf p-toluolsulfonsaures Natrium in Chlorbenzol bei 250—260° (Höchster Farbw., D. R. P. 282133; *C.* **1915** I, 464; *Frdl.* **12**, 171) oder auf p-Toluolsulfochlorid bei 230—250° (M.) erhaltenen Reaktionsprodukte mit Wasser. Bildung des Nitrils s. u. bei diesem. — E: 239,0° (BORNWATER, HOLLEMAN, *R.* **31**, 225). Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, *Soc.* **107**, 970. Sehr wenig löslich in Ligroin; bei 14—16° enthalten 100 cm³ der Lösung in Tetrachlorkohlenstoff 40 mg, in Benzol 17 mg, in Schwefelkohlenstoff 16 mg, in Äther 1,7 g, in Aceton 2,6 g, in Äthylacetat 1,6 g, in 75%iger Essigsäure 0,3 g (B., H., *R.* **31**, 231). Zur Löslichkeit in Wasser vgl. OTTO, *C.* **1919** III, 1052. Thermische Analyse der binären Systeme mit Wasser: FLASCHNER, RANKIN, *M.* **31**, 44; mit Benzoesäure (Eutektikum bei 115° und ca. 10 Gew.-% 4-Chlor-benzoesäure), 2-Chlor-benzoesäure (Eutektikum bei 132° und ca. 14% 4-Chlor-benzoesäure) und 3-Chlor-benzoesäure (Eutektikum bei 140,8° und ca. 20% 4-Chlor-benzoesäure): B., H., *R.* **31**, 244, 246. Kryoskopisches Verhalten in absol. Schwefelsäure: ODDO, CASALINO, *G.* **47** II, 209. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 0—35°: SMITH, JONES, *Am. Soc.* **30**, 28; in Alkohol bei 15°, 25° und 35°: WIGHTMAN, WIESEL, JONES, *Am. Soc.* **36**, 2251. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $7{,}8 \times 10^{-5}$ (SM., J.). Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol bei 25°: W., W., J., *Am. Soc.* **36**, 2254. — $NH_4C_7H_4O_2Cl$. Blättchen (aus Alkohol), Nadeln (aus Aceton) (MCMASTER, GODLOVE, *Am. Soc.* **37**, 2184). Löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aceton. Wird in wäßr. Lösung langsam hydrolysiert. — Das Natriumsalz und das Kaliumsalz geben krystallinisch-flüssige Schmelzen (VORLÄNDER, HUTH, *B.* **43**, 3129).

4-Chlor-benzoesäureäthylester $C_9H_9O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 340)*. Kp_{14}: 118° (MCCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* **107**, 159). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch alkoh. Kalilauge bei 30°: McC., Sc.

4-Chlor-benzoesäure-[4-nitro-benzylester] $C_{14}H_{10}O_4NCl = C_6H_4Cl \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 4-chlor-benzoesaurem Natrium und 4-Nitro-benzylbromid in verd. Alkohol (LYONS, REID, *Am. Soc.* **39**, 1734). — Krystalle (aus Alkohol). F: 129,5°.

Dulcit-hexakis-[4-chlor-benzoat], Hexakis-[4-chlor-benzoyl]-dulcit $C_{48}H_{32}O_{12}Cl_6 = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4Cl)]_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus Dulcit und 4-Chlor-benzoylchlorid bei Gegenwart von Chinolin in Chloroform (ODÉN, *C.* **1919** III, 541). — Tafeln (aus Chloroform). F: 238°. Löslich in siedendem Bromoform.

[4-Chlor-benzoesäure]-anhydrid $C_{14}H_8O_3Cl_2 = (C_6H_4Cl \cdot CO)_2O$. *B.* Aus 4-Chlor-benzoesäure durch Erwärmen mit Oxalylchlorid in Benzol (R. ADAMS, WIRTH, FRENCH, *Am. Soc.* **40**, 427). Bildung als Nebenprodukt bei verschiedenen Umsetzungen: LOCKEMANN, *B.* **43**, 2229; FRANKLAND, CARTER, E. B. ADAMS, *Soc.* **101**, 2479; ODÉN, *C.* **1919** III, 541. — Nadeln (aus Benzol oder verd. Aceton). F: 193—194° (L.; A., W., F.), 191,5° (F., C., A.). Schwer löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther und CS_2 (F., C., A.).

Bis-[4-chlor-benzoyl]-d-weinsäure-dimethylester $C_{20}H_{16}O_8Cl_2 = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 4-Chlor-benzoylchlorid und d-Weinsäuredimethylester bei 135—175° (FRANKLAND, CARTER, ADAMS, *Soc.* **101**, 2478). — Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 91°. D; zwischen 53,3° (1,3239 [unterkühlt]) und 86,7° (1,2929): F., C., A. $[\alpha]_D$ der unverdünnten Substanz zwischen 11,8° (—122,20° [unterkühlt]) und 98° (—98,30°): F., C., A.; $[\alpha]_D^{25}$: —108,1° (in Alkohol; p = 1,6).

4-Chlor-benzoylchlorid $C_7H_4OCl_2 = C_6H_4Cl \cdot COCl$ *(S. 341)*. Zur Darstellung aus 4-Chlor-benzoesäure und PCl_5 vgl. FRANKLAND, CARTER, ADAMS, *Soc.* **101**, 2476. — Übergang in [4-Chlor-benzoesäure]-anhydrid bei verschiedenen Reaktionen: LOCKEMANN, *B.* **43**, 2229; F., C., A., *Soc.* **101**, 2478; ODÉN, *C.* **1919** III, 541.

4-Chlor-benzonitril $C_7H_4NCl = C_6H_4Cl \cdot CN$ *(S. 341)*. *B.* Man erhitzt N.N'-Bis-[4-chlor-phenyl]-thioharnstoff oder 4-Chlor-phenylsenföl mit Eisenpulver und Paraffinöl auf 280—290° (BAYER & Co., D. R. P. 259363, 259364; *C.* **1913** I, 1741; *Frdl.* **11**, 203, 204). In geringer Menge beim Erhitzen von 4-Chlor-phthalimid auf 500° (H. MEYER, HOFMANN, *M.* **38**, 350). — F: 94—96° (MEY., H.). — Umsetzung mit Alkohol in Gegenwart von Natriumäthylat bei 25°: MARSHALL, ACREE, *Am.* **49**, 145.

N.N'-Bis-[4-chlor-benzoyl]-hydrazin $C_{14}H_{10}O_2N_2Cl_2 = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 2 Mol 4-Chlor-benzoylchlorid und 1 Mol Hydrazinsulfat in Gegenwart von Natronlauge (STOLLÉ, *B.* **45**, 280 Anm. 1). — Nadeln (aus Alkohol). F: 289°. — Durch

Einw. von Jod in Äther auf das Silbersalz entsteht Bis-[4-chlor-benzoyl]-diimid. — $NaC_{14}H_9O_2N_2Cl_2$. Gelbliche Blättchen. — $AgC_{14}H_9O_2N_2Cl_2$. Schwach gelbliches Pulver.

Bis-[4-chlor-benzoyl]-diimid $C_{14}H_8O_2N_2Cl_2 = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot N:N\cdot CO\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch Einw. von Jod in Äther auf das Silbersalz des N.N'-Bis-[4-chlor-benzoyl]-hydrazins (Stollé, *B.* **45**, 280). — Gelbe Nadeln. F: 147° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser. — Wird durch Schwefelwasserstoff oder Ammoniumsulfid zu N.N'-Bis-[4-chlor-benzoyl]-hydrazin reduziert.

2.4-Dichlor-benzoesäure $C_7H_4O_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot CO_2H$ *(S. 342)*. *B.* Durch Oxydation von 2.4-Dichlor-toluol mit verd. $KMnO_4$-Lösung (Bornwater, Holleman, *R.* **31**, 227). Durch Verseifen von 2.4-Dichlor-benzotrichlorid (BASF, D. R. P. 234290; *C.* **1911 I**, 1567; *Frdl.* **10**, 116). Aus dem Natriumsalz der 2-Chlor-toluol-sulfonsäure-(4) oder der 4-Chlor-toluol-sulfonsäure-(2) durch Erhitzen mit Thionylchlorid auf 230° und Kochen des Reaktionsprodukts mit Alkalilauge (Höchster Farbw., D. R. P. 282133; *C.* **1915 I**, 464; *Frdl.* **12**, 171). — Krystalle (aus Ligroin + Benzol). E: 164,3° (Born., H., *R.* **31**, 227). — Gibt mit Salpeterschwefelsäure 2.4-Dichlor-3.5-dinitro-benzoesäure und etwas 4.6-Dichlor-1.3-dinitro-benzol (Borsche, Bahr, *A.* **402**, 90). Gibt bei der Destillation mit Natronkalk neben anderen Produkten etwas 1.3-Dichlor-benzol (Borsche, Bahr). Liefert mit 30%igem Ammoniak in Gegenwart von etwas Kupferpulver bei 120° 4-Chlor-2-amino-benzoesäure (BASF, D. R. P. 244207; *C.* **1912 I**, 867; *Frdl.* **10**, 171).

2.5-Dichlor-benzoesäure $C_7H_4O_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot CO_2H$ *(S. 342)*. *B.* Neben 3.4-Dichlor-benzoesäure und überwiegenden Mengen 3-Chlor-benzoesäure bei der Einw. von Chlor auf Benzoesäure in Gegenwart von wasserfreiem Ferrichlorid (Bornwater, Holleman, *R.* **31**, 236, 239). Zur Bildung des Nitrils aus 2.5-Dichlor-anilin (Noelting, Kopp, *B.* **38**, 3509) vgl. B., H., *R.* **31**, 227; man verseift das Nitril durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (B., H.). — E: 154,4° (B., H.).

2.6-Dichlor-benzoesäure $C_7H_4O_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot CO_2H$ *(S. 343)*. Krystalle (aus Ligroin + Benzol). E: 143,7° (Bornwater, Holleman, *R.* **31**, 227). Wird durch Alkohol in Gegenwart von Salzsäure ca. 160mal langsamer verestert als Benzoesäure (Reich, *Bl.* [4] **21**, 219).

Methylester $C_8H_6O_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Kp: 250° (Reich, *Bl.* [4] **21**, 219 Anm. 1).

Äthylester $C_9H_8O_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Äthyljodid auf das Silbersalz der 2.6-Dichlor-benzoesäure (Reich, *Bl.* [4] **21**, 219 Anm. 1). — Kp: 264—265°. — Liefert mit 2 Mol Phenylmagnesiumbromid ca. 6% der theoretischen Menge 2.6-Dichlor-triphenylcarbinol.

2.6-Dichlor-benzamid $C_7H_5ONCl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 2.6-Dichlor-benzonitril und Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung (Reich, *Bl.* [4] **21**, 223). — Nadeln (aus Alkohol). F: 202°. — Gibt bei aufeinanderfolgender Einw. von Brom und von Kalilauge 2.6-Dichlor-anilin.

2.6-Dichlor-benzonitril $C_7H_3NCl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot CN$ *(vgl. S. 343)*. *B.* Durch Kochen von 2.6-Dichlor-benzaldoxim mit Essigsäureanhydrid (Reich, *Bl.* [4] **21**, 222). — Nadeln (aus Ligroin). F: 143°. — Gibt mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung 2.6-Dichlor-benzamid; bei der Einw. von 60%iger Schwefelsäure bei 150° entstehen nur geringe Mengen dieser Verbindung.

3.4-Dichlor-benzoesäure $C_7H_4O_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot CO_2H$ *(S. 343)*. *B.* Durch Oxydation von 3.4-Dichlor-toluol mit verd. $KMnO_4$-Lösung (Bornwater, Holleman, *R.* **31**, 229). Neben 2.5-Dichlor-benzoesäure und überwiegenden Mengen 3-Chlor-benzoesäure bei der Einw. von Chlor auf Benzoesäure in Gegenwart von wasserfreiem Ferrichlorid (B., H., *R.* **31**, 236, 239). — E: 204,1°.

3.5-Dichlor-benzoesäure $C_7H_4O_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot CO_2H$ *(S. 344)*. *B.* Durch Erhitzen von 5-Nitro-3-sulfo-benzoesäure mit PCl_5 auf 180—200° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Eiswasser (Franchimont, *R.* **29**, 375). Aus 3.5-Diamino-benzoesäure durch Diazotieren und Behandeln mit Kupferchlorür (Bornwater, Holleman, *R.* **31**, 229). — E: 188,1° (B., H.). Schwer löslich in Ligroin, sehr wenig in kaltem Wasser (B., H.).

2.4.5-Trichlor-benzoesäure $C_7H_3O_2Cl_3 = C_6H_2Cl_3\cdot CO_2H$ *(S. 345)*. Gibt mit 30%igem Ammoniak in Gegenwart von Kupferpulver bei 135—140° 4.5-Dichlor-2-amino-benzoesäure (BASF, D. R. P. 244207; *C.* **1912 I**, 867; *Frdl.* **10**, 171).

2.3.5.6-Tetrachlor-orthobenzoesäure-triäthylester $C_{13}H_{16}O_2Cl_4 = C_6HCl_4\cdot C(O\cdot C_2H_5)_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2.3.5.6-Tetrachlor-benzotrichlorid mit alkoh. Kalilauge (Nicodemus, *J. pr.* [2] **33**, 320). — Kp_{120}: 240—245°. — Gibt mit Chromsäure sofort, mit verd. Salpetersäure langsam Chloranil.

Pentachlorbenzoesäure, Perchlorbenzoesäure $C_7HO_2Cl_5 = C_6Cl_5 \cdot CO_2H$ *(S. 347).* *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Antimonpentachlorid auf Benzophenon (STEINER, *M.* **36**, 827), Xanthon (ECKERT, ST., *M.* **36**, 187) und 10-Methyl-acridon (E., ST., *M.* **36**, 189). — Nadeln. F: 201° (ST.). Sublimiert im Vakuum unter geringer Zersetzung (E., ST.).

c) Brom-Derivate.

2-Brom-benzoesäure, o-Brom-benzoesäure $C_7H_5O_2Br = C_6H_4Br \cdot CO_2H$ *(S. 347).* Monoklin prismatisch (STEINMETZ, *Z. Kr.* **53**, 466; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 464). D^{20}: 1,929 (ST.). Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, *Soc.* **107**, 969. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 0—35°: SMITH, JONES, *Am.* **50**, 29. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1{,}4—1{,}8 \times 10^{-3}$ (S., J.). — Wird durch Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidalem Palladium in verd. Natronlauge zu Benzoesäure reduziert (ROSENMUND, ZETZSCHE, *B.* **51**, 582). Gibt beim Erhitzen mit Barytwasser auf 170° Salicylsäure und Phenol (H. MEYER, BEER, LASCH, *M.* **34**, 1669). Liefert mit rauchender Schwefelsäure 6-Brom-3-sulfo-benzoesäure (P. FISCHER, *B.* **24**, 3803; VAN DORSSEN, *R.* **29**, 383). Das Silbersalz gibt mit Thionylchlorid in Äther [2-Brom-benzoesäure]-anhydrid (DENHAM, WOODHOUSE, *Soc.* **103**, 1868). Durch Umsetzung des Silbersalzes mit S_2Cl_2 entsteht eine Verbindung $(C_6H_4Br \cdot CO_2)_2S_2$ (D., W., *Soc.* **103**, 1866). Geschwindigkeit der Veresterung mit Methanol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 15°: SUDBOROUGH, TURNER, *Soc.* **101**, 239. — $NH_4C_7H_4O_2Br$. Tafeln (aus Alkohol), Nadeln (aus Benzol) (MCMASTER, GODLOVE, *Am. Soc.* **37**, 2184). Löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aceton, unlöslich in Äther. Wird durch Wasser nicht hydrolysiert. — $KC_7H_4O_2Br$. Gibt eine krystallinisch-flüssige Schmelze (VORLÄNDER, HUTH, *B.* **43**, 3129).

2-Brom-benzoesäureäthylester $C_9H_9O_2Br = C_6H_4Br \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 348).* Kp_{12}: 132° (MCCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* **107**, 160). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch alkoh. Kalilauge bei 30°: McC., Sc.

[2-Brom-benzoesäure]-anhydrid $C_{14}H_8O_3Br_2 = (C_6H_4Br \cdot CO)_2O$. *B.* Durch Einw. von Thionylchlorid auf 2-brom-benzoesaures Silber in Äther (DENHAM, WOODHOUSE, *Soc.* **103**, 1868). — Krystalle (aus Äther). F: 75—76°.

Bis-[2-brom-benzoyl]-d-weinsäure-dimethylester $C_{20}H_{16}O_8Br_2 = C_6H_4Br \cdot CO \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 2-Brom-benzoylchlorid und d-Weinsäuredimethylester beim Erhitzen (FRANKLAND, CARTER, ADAMS, *Soc.* **101**, 2479). — Krystalle (aus Alkohol). F: 59°. D_4^t zwischen 27° (1,602 [unterkühlt]) und 93° (1,524): F., C., A. $[\alpha]_D$ der unverd. Substanz zwischen 27° (—34,29°) und 93° (—32,89°): F., C., A.; $[\alpha]_D^{20}$: —37,4° (in Alkohol; p = 1,5), —33,6° (in Pyridin; p = 1,1).

2-Brom-benzoylchlorid $C_7H_4OClBr = C_6H_4Br \cdot COCl$ *(S. 348).* Kp_{11}: 116° (BENARY, REITER, SOENDEROP, *B.* **50**, 74 Anm.).

3-Brom-benzoesäure, m-Brom-benzoesäure $C_7H_5O_2Br = C_6H_4Br \cdot CO_2H$ *(S. 349).* *B.* Durch Oxydation von 3-Brom-toluol mit verdünnter wäßriger $KMnO_4$-Lösung (KOOPAL, *R.* **34**, 145). Durch Schütteln von Benzoesäure mit einer wäßr. Lösung von unterbromiger Säure (STARK, *B.* **43**, 673). Neben 2.5-Dibrom-benzoesäure und 3.4-Dibrom-benzoesäure beim Erhitzen von Benzoesäure mit Wasser und Brom auf 220—230° (K., *R.* **34**, 147). — *Darst.* [20 g Benzoesäure .... (WHEELER, MCFARLAND, *Am.* **19**, 364); vgl. K., *R.* **34**, 146). Man erhitzt Benzoesäure mit der berechneten Menge Brom und etwas fein verteiltem Eisen allmählich auf 270° (FRIEDLÄNDER, BRUCKNER, DEUTSCH, *A.* **388**, 33). — Monoklin sphenoidisch (STEINMETZ, *Z. Kr.* **53**, 470; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 465). F: 156° (K.), 155° (STARK). D^{20}: 1,845 (fest) (STEI.). Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, *Soc.* **107**, 969. Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 0—35°: SMITH, JONES, *Am.* **50**, 29. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1{,}5 \times 10^{-4}$ (SM., J.). — Spaltet bei Behandlung mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium in Alkohol (BUSCH, STÖVE, *B.* **49**, 1068) oder von Palladium oder Nickel in Wasser (KELBER, *B.* **50**, 308) alles Brom als HBr ab. [Liefert bei der Nitrierung .... HOLLEMAN, DE BRUYN, *R.* **20**, 215, 225); HO., *R.* **29**, 394; FRIEDLÄNDER, BRUCKNER, DEUTSCH, *A.* **388**, 33). Wird durch Barytlauge bei 190—200° nicht angegriffen (H. MEYER, BEER, LASCH, *M.* **34**, 1669). Das Silbersalz gibt mit S_2Cl_2 eine Verbindung $(C_6H_4Br \cdot CO_2)_2S_2$ (DENHAM, WOODHOUSE, *Soc.* **103**, 1866). 3-Brom-benzoesäure gibt mit 2 Mol Benzolsulfamid bei 220° das Benzolsulfonat des 3-Brom-benzamidins (ROUILLER, *Am.* **47**, 492). — $NH_4C_7H_4O_2Br$. Schuppen (MCMASTER, GODLOVE, *Am. Soc.* **37**, 2185). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Aceton, sehr wenig in Chloroform unlöslich in Äther. — $LiC_7H_4O_2Br$. Ist zwischen 270° und 320° krystallinisch-flüssig (VORLÄNDER, HUTH, *B.* **43**, 3132). — $NaC_7H_4O_2Br$. Ist zwischen 280° und 380° krystallinisch-

flüssig (V., H., *B.* **43**, 3132; *Ph. Ch.* **75**, 642). — $KC_7H_4O_2Br$. Ist zwischen 305° und 335° krystallinisch-flüssig (V., H., *B.* **43**, 3133). — $RbC_7H_4O_2Br$. Ist zwischen 260° und 275° krystallinisch-flüssig (V., H., *B.* **43**, 3133). — Cäsiumsalz. Gibt eine krystallinisch-flüssige Schmelze (V., H., *B.* **43**, 3129). — Thallosalz. Gibt eine krystallinisch-flüssige Schmelze (V., H., *B.* **43**, 3129).

3-Brom-benzoesäuremethylester $C_8H_7O_2Br = C_6H_4Br \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 350)*. Wird beim Erhitzen mit Magnesium und Jod in Äther auf 100° teilweise verseift (Salkind, *Ж.* **46**, 694; *C.* **1915 I**, 834).

3-Brom-benzoesäureäthylester $C_9H_9O_2Br = C_6H_4Br \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 350)*. Kp_{15}: 133° (McCombie, Scarborough, *Soc.* **107**, 160). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch alkoh. Kalilauge bei 30°: McC., Sc.

3-Brom-benzoesäure-[4-nitro-benzylester] $C_{14}H_{10}O_4NBr = C_6H_4Br \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 3-brom-benzoesaurem Natrium und 4-Nitro-benzylbromid in verd. Alkohol (Lyons, Reid, *Am. Soc.* **39**, 1734). — Krystalle (aus Alkohol). F: 104,5—105°.

[3-Brom-benzoesäure]-anhydrid $C_{14}H_8O_3Br_2 = (C_6H_4Br \cdot CO)_2O$. *B.* Aus 3-brom-benzoesaurem Natrium und 3-Brom-benzoylchlorid bei 150—200° (Danaila, *Bl.* [4] **7**, 287). — Fadenförmige Krystalle (durch Sublimation). F: 148—149° (unkorr.). Löslich in Benzol und Chloroform, schwer löslich in Ligroin und Äther. Bildet anscheinend Verbindungen mit Benzol und Chloroform.

Bis-[3-brom-benzoyl]-d-weinsäure-dimethylester $C_{20}H_{16}O_8Br_2 = C_6H_4Br \cdot CO \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 3-Brom-benzoylchlorid und d-Weinsäuredimethylester beim Erhitzen (Frankland, Carter, Adams, *Soc.* **101**, 2480). — Krystalle (aus Alkohol). F: 61—62°. D_4^t zwischen 33° (1,5823 [unterkühlt]) und 80° (1,520): F., C., A. $[\alpha]_D$ der unverd. Substanz zwischen 4° (—83,26° [unterkühlt]) und 75° (—73,80°): F., C., A.; $[\alpha]_D^{20}$: —72,2° (in Alkohol; p = 1).

3-Brom-benzoylchlorid $C_7H_4OClBr = C_6H_4Br \cdot COCl$ *(S. 350)*. *B.* Zur Bildung aus 3-Brom-benzoesäure und PCl_5 (Müller, *Z.* **1871**, 301) vgl. Danaila, *Bl.* [4] **7**, 287.

3-Brom-benziminoäthyläther $C_9H_{10}ONBr = C_6H_4Br \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$ *(S. 350)*. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 3-Brom-benzonitril, Alkohol und Chlorwasserstoff (Marshall, Acree, *Am.* **49**, 141). — Gleichgewicht der Reaktion $C_6H_4Br \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5 \rightleftharpoons C_6H_4Br \cdot CN + C_2H_5 \cdot OH$ bei Gegenwart von Natriumäthylat: M., A.

3-Brom-benzonitril $C_7H_4NBr = C_6H_4Br \cdot CN$ *(S. 350)*. *B.* Durch Destillation von 3-brom-benzoesaurem Blei mit Bleirhodanid (Reid, *Am.* **43**, 179). — Krystalle (aus Alkohol). F: 38—39° (Marshall, Acree, *Am.* **49**, 141). — Gleichgewicht der Reaktion $C_6H_4Br \cdot CN + C_2H_5 \cdot OH \rightleftharpoons C_6H_4Br \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$ bei Gegenwart von Natriumäthylat: M., A.

3-Brom-benzamidin $C_7H_7N_2Br = C_6H_4Br \cdot C(:NH) \cdot NH_2$. *B.* Das Benzolsulfonat (s. bei Benzolsulfonsäure, Syst. No. 1520) entsteht aus 3-Brom-benzoesäure und 2 Mol Benzolsulfamid bei 220° (Rouiller, *Am.* **47**, 492).

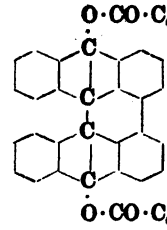
4-Brom-benzoesäure, p-Brom-benzoesäure $C_7H_5O_2Br = C_6H_4Br \cdot CO_2H$ *(S. 351)*. *B.* Durch Oxydation von 4-Brom-toluol mit $KMnO_4$ in siedendem Wasser (Hale, Thorp, *Am. Soc.* **35**, 269). — Krystallographisches: Steinmetz, *Z. Kr.* **53**, 475. F: 254° (Flaschner, Rankin, *M.* **31**, 44), 250° (St.). D^{20}: 1,894 (fest) (St.). Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: Hewitt, Pope, Willett, *Soc.* **101**, 1772; Purvis, *Soc.* **107**, 969; in alkal. Lösung: H., Po., W. Thermische Analyse des Systems mit Wasser: F., R. Elektrische Leitfähigkeit in Alkohol bei 15°, 25° und 35°: Wightman, Wiesel, Jones, *Am. Soc.* **36**, 2252. — Gibt beim Erhitzen mit Bariumhydroxyd und Wasser auf 160° im Kupferkessel 4-Oxy-benzoesäure (Boehringer & Söhne, D. R. P. 288116; *C.* **1915 II**, 1269; *Frdl.* **12**, 159). Einw. von S_2Cl_2 auf das Silbersalz: Denham, Woodhouse, *Soc.* **103**, 1866. Geschwindigkeit der Veresterung mit Äthylalkohol bei 25°: W., W., J., *Am. Soc.* **36**, 2254. Gleichgewicht des Systems $C_6H_4Br \cdot CO_2H + C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \rightleftharpoons C_6H_4Br \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + C_6H_5 \cdot CO_2H$ bei 210°: Reid, *Am.* **45**, 515. — $NH_4C_7H_4O_2Br$. Tafeln (aus Alkohol) (McMaster, Godlove, *Am. Soc.* **37**, 2185). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, löslich in Alkohol, schwer löslich in Aceton und Chloroform. Wird durch Wasser langsam hydrolysiert. Gibt an der Luft langsam NH_3 ab. — $NaC_7H_4O_2Br$. Gibt unter Zersetzung eine krystallinisch-flüssige Schmelze (Vorländer, Huth, *B.* **43**, 3129).

4-Brom-benzoesäuremethylester $C_8H_7O_2Br = C_6H_4Br \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 352)*. Wird beim Erhitzen mit Magnesium und Jod in Äther auf 100° teilweise verseift (Salkind, *Ж.* **46**, 693; *C.* **1915 I**, 834).

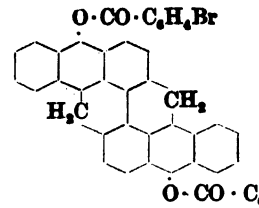
4-Brom-benzoesäureäthylester $C_9H_9O_2Br = C_6H_4Br \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 352)*. *B.* Aus 4-Brom-benzoesäure und Alkohol bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure (CURTIUS, MELSBACH, *J. pr.* [2] **61**, 531). — Kp_{12}: 131° (MCCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* **107**, 160). Dichte von Gemischen mit Äthylbenzoat: REID, *Am.* **45**, 514. — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch alkoh. Kalilauge bei 30°: McC., Sc. Gleichgewicht des Systems $C_6H_4Br \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + C_6H_5 \cdot CO_2H \rightleftharpoons C_6H_4Br \cdot CO_2H + C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bei 210°: R.

4-Brom-benzoesäure-[4-nitro-benzylester] $C_{14}H_{10}O_4NBr = C_6H_4Br \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 4-brom-benzoesaurem Natrium und 4-Nitro-benzylbromid in verd. Alkohol (REID, *Am. Soc.* **39**, 133). — Nadeln (aus Alkohol). F: 140,5°. 1 g löst sich in 57 cm³ heißem und in 860 cm³ kaltem Alkohol.

Bis-p-brombenzoat der Verbindung $C_{28}H_{16}O_2$ (vgl. Ergw. Bd. VI, S. 531) $C_{42}H_{22}O_4Br_2$, s. nebenstehende Formel (von den Autoren als Di-p-brombenzoyl-dihydro-mesobenzdianthron bezeichnet). *B.* Beim Schütteln der grünen Hydrosulfitküpe des Mesobenzdianthrons (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 460) mit einer äther. Lösung von 4-Brom-benzoylchlorid (SCHOLL, MANSFELD, *B.* **43**, 1744). — Amorph. Löslich in Nitrobenzol und in heißem Alkohol mit roter Farbe und brauner Fluorescenz, in Chloroform, heißem Benzol und Pyridin mit roter Farbe und blutroter Fluorescenz. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blaugrün und wird bei 200° blau, bei 240° violett.



Bis-[4-brom-benzoyloxy]-pyranthren $C_{44}H_{24}O_4Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von 4-Brom-benzoylchlorid in Äther auf die in der Wärme hergestellte fuchsinrote Hydrosulfitküpe des Pyranthrons (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 463) (SCHOLL, *B.* **43**, 351; vgl. SCH., TÄNZER, *A.* **433**, 169 Anm. 3). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt nicht bis 360°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braunviolett und wird beim Erhitzen violettblau, bei Zusatz von konz. Salpetersäure bräunlichdunkelrot.



Niedrigerschmelzender Diacetyl-bis-[4-brom-benzoyl]-erythrit $C_{32}H_{30}O_8Br_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_4H_6(O \cdot CO \cdot C_6H_4Br)_2$. Stellung der einzelnen Gruppen unbekannt. — *B.* Aus dem Bis-p-brom-benzoat des Monoacetonerythrits (Syst. No. 2713) durch Einw. von Eisessig-Chlorwasserstoff (E. FISCHER, RUND, *B.* **49**, 96). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Der Schmelzpunkt schwankt zwischen 83° und 86°. Leicht löslich in Aceton, Essigester und Chloroform, schwerer in Alkohol und Äther, schwer löslich in Petroläther, fast unlöslich in Wasser.

Höherschmelzender Diacetyl-bis-[4-brom-benzoyl]-erythrit $C_{32}H_{30}O_8Br_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_4H_6(O \cdot CO \cdot C_6H_4Br)_2$. Stellung der einzelnen Gruppen unbekannt. — *B.* Man erwärmt das Diacetat des natürlichen Erythrits (Ergw. Bd. II, S. 70) mit 4-Brom-benzoylchlorid und Chinolin auf 65° (E. FISCHER, RUND, *B.* **49**, 99). — Krystalle (aus Benzol). F: 150—152° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, etwas schwerer in Aceton und Essigester, schwer löslich in Alkohol, sehr wenig in Petroläther.

d-Mannit-hexakis-[4-brom-benzoat], Hexakis-[4-brom-benzoyl]-d-mannit $C_{48}H_{32}O_{12}Br_6 = C_6H_4Br \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4Br)]_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus d-Mannit und 4-Brom-benzoylchlorid bei Gegenwart von Chinolin in Chloroform bei 40—70° (ODÉN, *C.* **1919** III, 541). — Amorph. F: 96°. $[\alpha]_D^{20}$: +29,6° (in Chloroform). Leicht löslich in warmem Chloroform, löslich in warmem Aceton und Benzol.

Inosit-hexakis-[4-brom-benzoat], Hexakis-[4-brom-benzoyl]-inosit $C_{48}H_{30}O_{12}Br_6 = C_6H_4Br \cdot CO \cdot O \cdot HC<\begin{matrix}CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4Br) \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4Br)\\ CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4Br) \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4Br)\end{matrix}>CH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus inakt. Inosit und 4-Brom-benzoylchlorid bei Gegenwart von Chinolin in Chloroform bei bis 60° steigender Temperatur (ODÉN, *C.* **1919** III, 541). — Prismen (aus Chloroform + Alkohol). F: 264°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform.

4-Brom-benzoesäure-phenacylester, ω-[4-Brom-benzoyloxy]-acetophenon $C_{15}H_{11}O_3Br = C_6H_4Br \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Brom-benzoesäure und ω-Chloracetophenon oder ω-Brom-acetophenon bei Gegenwart von Soda in verd. Alkohol (RATHER, REID, *Am. Soc.* **41**, 81). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 87—88°.

Mono-[4-brom-benzoyl]-d-glucose, d-Glucose-mono-[4-brom-benzoat] $C_{13}H_{15}O_7Br = C_6H_4Br \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$. *B.* Aus [4-Brom-benzoyl]-diaceton-d-glucose (Syst. No. 3030) durch Spaltung mit Salzsäure in Essigester bei 30° oder in Essigsäure bei 50—55° (E. FISCHER, RUND, *B.* **49**, 103). — Amorph. Schmeckt sehr bitter. $[\alpha]_D^{20}$: +26,8° (nach 14 Minuten) bezw. +44° (nach 14 Tagen; in Methanol; p = 4,4). Leicht löslich in

Alkohol, Eisessig und in warmem Wasser, schwer in Äther und in heißem Benzol. — Reduziert FEHLINGsche Lösung. Spaltet beim Erhitzen auf 100° 1 Mol Wasser ab und geht in ein in Wasser sehr wenig lösliches Produkt über, das FEHLINGsche Lösung nur noch schwach reduziert. Bildet mit Aceton bei Gegenwart von Chlorwasserstoff [4-Brom-benzoyl]-diaceton-d-glucose in geringer Menge zurück. Gibt mit Phenylhydrazin ein öliges Produkt.

[4-Brom-benzoesäure]-anhydrid $C_{14}H_8O_3Br_2 = (C_6H_4Br\cdot CO)_2O$ *(S. 352)*. *B.* Bei der Einw. von 4-Brom-benzoylchlorid auf β-Amino-crotonsäureäthylester bei Gegenwart von Pyridin in Äther (BENARY, REITER, SOENDEROP, *B.* **50**, 73). Als Nebenprodukt bei der Einw. von 4-Brom-benzoylchlorid auf d-Mannit bei Gegenwart von Chinolin in Chloroform (ODÉN, *C.* **1919** III, 541). — Krystalle (aus Xylol). F: 216° (B., R., S.).

Bis-[4-brom-benzoyl]-d-weinsäure-dimethylester $C_{20}H_{16}O_8Br_2 = C_6H_4Br\cdot CO\cdot O\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 4-Brom-benzoylchlorid und d-Weinsäuredimethylester beim Erhitzen (FRANKLAND, CARTER, ADAMS, *Soc.* **101**, 2481). — Prismen (aus Alkohol). F: 66°. D_4^t zwischen 70,4° (1,5273) und 95,1° (1,4998): F., C., A. $[\alpha]_D$ der unverd. Substanz zwischen 21,7° (—112,2° [unterkühlt]) und 74,6° (—99,1°): F., C., A.; $[\alpha]_D^{20}$: —101,8° (in Alkohol; p = 1,8).

4-Brom-benzoylchlorid $C_7H_4OClBr = C_6H_4Br\cdot COCl$ *(S. 353)*. Darstellung aus 4-Brom-benzoesäure und PCl_5: HALE, THORP, *Am. Soc.* **35**, 269. — Kp_{30}: 136—138° (H., TH.), 143—144° (BENARY, REITER, SOENDEROP, *B.* **50**, 73 Anm.). — Reaktionen, bei denen [4-Brom-benzoesäure]-anhydrid entsteht, s. oben bei diesem.

[4-Brom-benzaminomethyl]-carbamidsäuremethylester, [4-Brom-hippenyl]-carbamidsäuremethylester $C_{10}H_{11}O_3N_2Br = C_6H_4Br\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Brom-hippenylisocyanat (s. u.) (CURTIUS, *J. pr.* [2] **87**, 527; **89**, 504) und aus 4-Brom-hippursäureazid (C., *J. pr.* [2] **89**, 504) durch Erwärmen mit Methanol. — Nadeln (aus Alkohol). F: 212°.

[4-Brom-benzaminomethyl]-carbamidsäureäthylester, [4-Brom-hippenyl]-carbamidsäureäthylester $C_{11}H_{13}O_3N_2Br = C_6H_4Br\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Brom-hippenylisocyanat (s. u.) (CURTIUS, *J. pr.* [2] **87**, 527; **89**, 504) und aus 4-Brom-hippursäureazid (C., *J. pr.* [2] **89**, 503) durch Erhitzen mit Alkohol. — Blättchen (aus Alkohol). F: 171°. Leicht löslich in Aceton, schwer in kaltem Alkohol.

N.N'-Bis-[4-brom-benzaminomethyl]-harnstoff, N.N'-Bis-[4-brom-hippenyl]-harnstoff $C_{17}H_{16}O_3N_4Br_2 = (C_6H_4Br\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot NH)_2CO$. *B.* Aus 4-Brom-hippursäureazid (CURTIUS, *J. pr.* [2] **87**, 540) und aus 4-Brom-hippenylisocyanat (C., *J. pr.* [2] **89**, 505) beim Kochen mit Wasser. — F: 261°. Sehr wenig löslich in Wasser.

[4-Brom-benzaminomethylureido]-bernsteinsäurediäthylester $C_{17}H_{22}O_6N_3Br = C_6H_4Br\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Schmelzen von l-Asparaginsäure-diäthylester mit 4-Brom-hippenylisocyanat (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 114). — Nadeln (aus Alkohol). F: 162°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

[4-Brom-benzaminomethylureido]-bernsteinsäuredihydrazid $C_{13}H_{18}O_4N_7Br = C_6H_4Br\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO\cdot NH\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Diäthylester (s. o.) durch Kochen mit Hydrazinhydrat in Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 115). — F: 197°.

[4-Brom-benzaminomethylureido]-bernsteinsäurediazid $C_{13}H_{12}O_4N_9Br = C_6H_4Br\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CO\cdot N_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Aus dem Dihydrazid (s. o.) durch Einw. von salpetriger Säure (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 115). — Verpufft beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

[4-Brom-benzaminomethyl]-isocyanat, 4-Brom-hippenylisocyanat $C_9H_7O_2N_2Br = C_6H_4Br\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot N{:}CO$. *B.* Aus 4-Brom-hippursäureazid beim Kochen mit wasserfreiem Benzol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **87**, 527). — Nadeln. F: 114°. — $C_9H_7O_2N_2Br + HCl$. Krystalle. F: 235° nach vorherigem Sintern.

4-Brom-benzaminoessigsäureäthylester, 4-Brom-hippursäureäthylester $C_{11}H_{12}O_3NBr = C_6H_4Br\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 354)*. *B.* Aus 4-Brom-benzoylchlorid und salzsaurem Glycinäthylester in siedendem Benzol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 114). — Blättchen (aus Alkohol). F: 123°.

4-Brom-benzaminoessigsäure-hydrazid, 4-Brom-hippursäure-hydrazid $C_9H_{10}O_2N_3Br = C_6H_4Br\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Brom-hippursäureäthylester und Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **89**, 499). — Nadeln (aus Wasser). F: 226° (C., *J. pr.* [2] **87**, 527; **89**, 499). Löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol, unlöslich in Äther und kaltem Alkohol. — $C_9H_{10}O_2N_3Br + HCl$. Blättchen (aus Salzsäure). F: 261°.

4-Brom-hippursäure-isopropylidenhydrazid $C_{12}H_{14}O_3N_3Br = C_6H_4Br \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Brom-hippursäurehydrazid beim Kochen mit Aceton (CURTIUS, *J. pr.* [2] **89**, 500). — Blättchen (aus Alkohol). F: 215°.

4-Brom-hippursäure-benzalhydrazid $C_{16}H_{14}O_3N_3Br = C_6H_4Br \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Brom-hippursäurehydrazid und Benzaldehyd in heißem Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **89**, 500). — Blättchen (aus Alkohol). F: 223°.

4-Brom-hippursäure-benzoylhydrazid $C_{16}H_{14}O_3N_3Br = C_6H_4Br \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Brom-hippursäurehydrazid und Benzoylchlorid in heißer Natronlauge (CURTIUS, *J. pr.* [2] **89**, 501). — Nadeln (aus Alkohol). F: 244°.

4-Brom-hippurylhydrazon des Acetessigsäureäthylesters, Acetessigesterverbindung des 4-Brom-hippursäurehydrazids $C_{15}H_{18}O_4N_3Br = C_6H_4Br \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Brom-hippursäurehydrazid beim Erwärmen mit Acetessigester und Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **89**, 501). — Nadeln (aus Alkohol). Sintert bei 175° und zersetzt sich bei 240—250°. Unlöslich in heißem Ligroin.

N.N'-Bis-[4-brom-hippuryl]-hydrazin $C_{18}H_{16}O_4N_4Br_2 = C_6H_4Br \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 4-Brom-hippursäurehydrazid durch Einw. von Jod in heißem Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **89**, 502). — Nadeln (aus Essigsäure). Zersetzt sich oberhalb 250° unter Dunkelfärbung. Unlöslich in Alkohol, Äther und Wasser.

4-Brom-hippursäureazid $C_9H_7O_2N_4Br = C_6H_4Br \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Aus 4-Brom-hippursäurehydrazid durch Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure (CURTIUS, *J. pr.* [2] **87**, 527; **89**, 502). — Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). F: 98°. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer in heißem Äther. — Verpufft bei raschem Erhitzen (C., *J. pr.* [2] **87**, 527). Geht beim Kochen mit Benzol in 4-Brom-hippenylisocyanat (S. 145) über (C., *J. pr.* [2] **87**, 527; **89**, 503). Liefert beim Kochen mit Wasser N.N'-Bis-[4-brom-hippenyl]-harnstoff als Hauptprodukt; daneben entstehen 4-Brom-hippursäure, 4-Brom-benzamid und Formaldehyd (C., *J. pr.* [2] **87**, 540).

4-Brom-benzonitril $C_7H_4NBr = C_6H_4Br \cdot CN$ *(S. 354)*. *B.* Durch Destillation von 4-brom-benzoesaurem Blei mit Bleirhodanid oder mit Bleiferrocyanid und Schwefel (REID, *Am.* **43**, 179). Aus 4-Brom-anilin nach SANDMEYER (MARSHALL, ACREE, *Am.* **49**, 143). — F: 112,5° (M., A.). Ist mit Wasserdampf sehr wenig flüchtig (R.). — Umsetzung mit Alkohol in Gegenwart von Natriumäthylat bei 25°: M., A., *Am.* **49**, 144.

4-Brom-benzhydrazid, 4-Brom-benzoylhydrazin $C_7H_7ON_2Br = C_6H_4Br \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ *(S. 354)*. Geht bei der Einw. von verdünnter wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Natronlauge in 4-Brom-benzaldehyd-[4-brom-benzoylhydrazon] (s. u.) über (CURTIUS, MELSBACH, *J. pr.* [2] **81**, 532).

[4-Brom-benzal]-4-brom-benzhydrazid, 4-Brom-benzaldehyd-[4-brom-benzoylhydrazon] $C_{14}H_{10}ON_2Br_2 = C_6H_4Br \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 4-Brom-benzhydrazid durch Einw. von verdünnter wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Natronlauge oder durch Umsetzung mit 4-Brom-benzaldehyd (CURTIUS, MELSBACH, *J. pr.* [2] **81**, 531, 532). — Nadeln (aus Alkohol). F: 232—233°. Sehr wenig löslich in Benzol und Äther.

6-Chlor-2-brom-benzoesäure-l-menthylester $C_{17}H_{22}O_2ClBr = C_6H_3ClBr \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ *(S. 356)*. $[\alpha]_D$: —15,7° (in CS_2; p = 5); Rotationsdispersion dieser Lösung: KENYON, PICKARD, *Soc.* **107**, 53.

2.3-Dibrom-benzoesäure $C_7H_4O_2Br_2 = C_6H_3Br_2 \cdot CO_2H$ *(S. 357)*. *B.* Man diazotiert 3-Brom-2-amino-benzoesäure in essigsaurer Lösung mit Natriumnitrit und 48%iger Bromwasserstoffsäure und fügt bei ca. 40° Kupferpulver zu der Diazolösung (KOOPAL, *R.* **34**, 149). — F: 149—150° (COHEN, DUTT, *Soc.* **105**, 502).

2.4-Dibrom-benzoesäure $C_7H_4O_2Br_2 = C_6H_3Br_2 \cdot CO_2H$ *(S. 358)*. *B.* Durch Verseifung des Nitrils mit Bromwasserstoff und Essigsäure (MONTAGNE, VAN CHARANTE, *R.* **31**, 328). — Krystalle (aus Chloroform). F: 173° (M., VAN CH.), 168—169° (COHEN, DUTT, *Soc.* **105**, 502).

2.4-Dibrom-benzoylchlorid $C_7H_3OClBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot COCl$ *(S. 358)*. Zur Bildung aus 2.4-Dibrom-benzoesäure und PCl_5 vgl. MONTAGNE, VAN CHARANTE, *R.* **31**, 328. — F: 51°. Kp_{22}: 162—163,5°.

2.4-Dibrom-benzamid $C_7H_5ONBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 358)*. F: 198° (MONTAGNE, VAN CHARANTE, *R.* **31**, 329).

2.4-Dibrom-benzonitril $C_7H_3NBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot CN$ *(S. 358)*. *B.* Man diazotiert 2.4-Dibrom-anilin mit Kaliumnitrit und Salpetersäure (D: 1,40), verdünnt mit Wasser und

fügt die Lösung zu einer heißen Lösung von Kaliumkupfercyanür (MONTAGNE, VAN CHARANTE, *R.* **31**, 327). — Krystalle (aus Ligroin). F: 92°.

2.5-Dibrom-benzoesäure $C_7H_4O_2Br_2 = C_6H_3Br_2 \cdot CO_2H$ *(S. 358)*. *B.* Neben 3.4-Dibrom-benzoesäure und überwiegenden Mengen 3-Brom-benzoesäure beim Erhitzen von Benzoesäure mit Brom und Wasser im Rohr auf 220—230° (KOOPAL, *R.* **34**, 147). Man diazotiert 6-Brom-3-amino-benzoesäure (vgl. *Hptw. Bd. XIV, S. 413*) in Essigsäure mit Natriumnitrit und Bromwasserstoffsäure und versetzt die Lösung bei 40° mit Kupferpulver (Koo., *R.* **34**, 148). Durch Diazotieren von 2.5-Dibrom-4-amino-benzoesäure und nachfolgende Reduktion mit Alkalistannit-Lösung (KUNCKELL, *C.* **1912** I, 135). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 157° (Koo.), 153° (COHEN, DUTT, *Soc.* **105**, 502), 150° (Ku.).

2.6-Dibrom-benzoesäure $C_7H_4O_2Br_2 = C_6H_3Br_2 \cdot CO_2H$ *(S. 358)*. *B.* Zur Bildung durch Umsetzung von diazotiertem 2.6-Dibrom-anilin mit Kaliumkupfercyanür, Überführung des entstandenen Nitrils in das Amid und Behandlung des Amids mit salpetriger Säure vgl. MONTAGNE, VAN CHARANTE, *R.* **31**, 334, 336. — Krystalle (aus Ligroin). F: 150,5° (M., VAN CH., *R.* **31**, 337), 146—147° (COHEN, DUTT, *Soc.* **105**, 502). Kp: ca. 335° (geringe Zersetzung); Kp_{16}: 209—210° (M., VAN CH.).

2.6-Dibrom-benzamid $C_7H_5ONBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 359)*. *B.* Aus 2.6-Dibrom-benzonitril durch $1^1/_2$-tägiges Kochen mit 65%iger Schwefelsäure (MONTAGNE, VAN CHARANTE, *R.* **31**, 335). Aus 2.6-Dibrom-benzoylchlorid *(Hptw., S. 359)* und Ammoniak (M., VAN CH.). — Rhombische Krystalle (aus Alkohol) (M., VAN CH.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 524). F: 208,5°. — Zersetzt sich bei 350—380° teilweise unter Entwicklung von Ammoniak und Bildung von 2.6-Dibrom-benzonitril.

2.6-Dibrom-benzonitril $C_7H_3NBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot CN$ *(S. 359)*. *B.* Zur Bildung durch Umsetzung von diazotiertem 2.6-Dibrom-anilin mit Kaliumkupfercyanür vgl. MONTAGNE, VAN CHARANTE, *R.* **31**, 334. — Krystalle (aus Alkohol). F: 155°. Kp_{758}: 308—309°.

3.4-Dibrom-benzoesäure $C_7H_4O_2Br_2 = C_6H_3Br_2 \cdot CO_2H$ *(S. 359)*. *B.* Zur Bildung beim Erhitzen von Benzoesäure mit Brom und Wasser vgl. KOOPAL, *R.* **34**, 146. {Aus 4-Brom-3-amino-benzoesäure .... *A.* **222**, 184}; K., *R.* **34**, 149). Durch Diazotieren von 4.5-Dibrom-2-amino-benzoesäure und Kochen der Diazoverbindung mit absol. Alkohol (LESSER, WEISS, *B.* **46**, 3944). — Nadeln (aus Methanol). F: 234—235° (L., W.), 234° (K.), 229—230° (COHEN, DUTT, *Soc.* **105**, 502). Sublimiert unter 13 mm Druck bei ca. 200° (K.). Ziemlich leicht löslich in Methanol (L., W.).

3.5-Dibrom-benzoesäure $C_7H_4O_2Br_2 = C_6H_3Br_2 \cdot CO_2H$ *(S. 359)*. *B.* Durch Oxydation von 3.5-Dibrom-acetophenon mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung (FUCHS, *M.* **36**, 123). Man trägt ein Gemisch von 3.5-Dibrom-4-amino-benzoesäure mit Kaliumnitrit in Salpetersäure (D: 1,40) ein, verdünnt mit Wasser, neutralisiert mit Natronlauge, fügt Kupfersulfat und Alkohol zu und erwärmt auf dem Wasserbad (KOOPAL, *R.* **34**, 150). — F: 219° (K.), 213—214° (COHEN, DUTT, *Soc.* **105**, 502). — Liefert beim Erhitzen mit Calciumhydroxyd und Wasser auf 160—170° im Kupferkessel 3.5-Dioxy-benzoesäure (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 286266; *Frdl.* **12**, 158). Mercurierung: BAYER & Co., D. R. P. 249332; *C.* **1912** II, 465; *Frdl.* **11**, 1103.

2.3.4-Tribrom-benzoesäure $C_7H_3O_2Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 2.3.4-Tribrom-toluol mit verd. Salpetersäure auf 150—160° (COHEN, DUTT, *Soc.* **105**, 511). — Nadeln (aus Benzol). F: 197—198°.

2.3.5-Tribrom-benzoesäure $C_7H_3O_2Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot CO_2H$ *(S. 360)*. *B.* Durch Erhitzen von 2.3.5-Tribrom-toluol mit verd. Salpetersäure auf 135—140° (COHEN, DUTT, *Soc.* **105**, 512). Aus 2.3.5-Tribrom-benzaldehyd durch Oxydation mit Permanganat (BLANKSMA, *C.* **1912** II, 1964). {Aus 3.5-Dibrom-2-amino-benzoesäure .... (ROSANOFF, PRAGER, *Am. Soc.* **30**, 1904; *Ph. Ch.* **66**, 286); ULLMANN, KOPETSCHNI, *B.* **44**, 427; C., D.). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 193—194° (C., D.), 190° (U., K.), 187° (B.). Leicht löslich in Äther, Aceton und heißem Alkohol, schwer in Benzol, sehr wenig in Ligroin (U., K.).

Methylester $C_8H_5O_2Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 77° (ULLMANN, KOPETSCHNI, *B.* **44**, 428). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin.

2.4.5-Tribrom-benzoesäure $C_7H_3O_2Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot CO_2H$ *(S. 360)*. *B.* Durch Erhitzen von 2.4.5-Tribrom-toluol mit verd. Salpetersäure im Einschlußrohr (COHEN, DUTT, *Soc.* **105**, 515). — Nadeln (aus Benzol). F: 195—196°.

2.4.6-Tribrom-benzoesäure $C_7H_3O_2Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot CO_2H$ *(S. 360)*. *B.* Durch Erhitzen von 2.4.6-Tribrom-toluol mit verd. Salpetersäure im Einschlußrohr (COHEN, DUTT, *Soc.* **105**, 516). Durch Oxydation von 2.4.6-Tribrom-benzaldehyd (BLANKSMA, *C.* **1912** II,

1965) und von 2.4.6-Tribrom-phenylglyoxylsäure (FUCHS, *M.* **36**, 137) mit Permanganat. — F: 186—187° (C., D.), 186° (B.; F.).

3.4.5-Tribrom-benzoesäure $C_7H_3O_2Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot CO_2H$ *(S. 361)*. *B.* Durch Erhitzen von 3.4.5-Tribrom-toluol mit verd. Salpetersäure im Einschlußrohr (COHEN, DUTT, *Soc.* **105**, 516). Aus 3.4.5-Tribrom-benzaldehyd durch Oxydation mit Permanganat (BLANKSMA, *C.* **1912** II, 1964). — Nadeln (aus Benzol). F: 235° (B.; C., D.).

2.3.4.6-Tetrabrom-benzoesäure $C_7H_2O_2Br_4 = C_6HBr_4 \cdot CO_2H$ *(S. 362)*. *B.* Aus 2.3.4.6-Tetrabrom-benzaldehyd durch Oxydation mit Permanganat (BLANKSMA, *C.* **1912** II, 1965). — F: 177°.

Pentabrombenzoesäure, Perbrombenzoesäure $C_7HO_2Br_5 = C_6Br_5 \cdot CO_2H$ *(S. 362)*. *B.* Aus Pentabrombenzaldehyd durch Oxydation mit Permanganat (BLANKSMA, *C.* **1912** II, 1965). — Krystalle. F: 252°. Löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwer löslich in Benzin.

d) Jod-Derivate.

2-Jod-benzoesäure, o-Jod-benzoesäure $C_7H_5O_2I = C_6H_4I \cdot CO_2H$ *(S. 363)*. *B.* Durch Oxydation von 2-Jod-toluol mit $KMnO_4$ in Wasser (MONTAGNE, *C.* **1917** I, 315). — Zur Darstellung aus 2-Amino-benzoesäure (WACHTER, *B.* **26**, 1744) vgl. KOOPAL, *R.* **34**, 156. — Monoklin prismatisch (STEINMETZ, *Z. Kr.* **53**, 467; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 465). D^{20}: 2,249 (fest) (St.). Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, *Soc.* **107**, 970. — Gibt bei der Einw. von Kaliumjodat und Salzsäure 2-Jodoso-benzoesäure (Mo.). Geht beim Erhitzen mit Barytwasser auf 170° in Salicylsäure und Phenol über (H. MEYER, BEER, LASCH, *M.* **34**, 1669). Beim Erhitzen des in Paraffinöl suspendierten Quecksilbersalzes auf 170—180° entsteht das Anhydrid der 2-Jod-x-hydroxymercuri-benzoesäure (Syst. No. 2354) (BAYER & Co., D. R. P. 234914; *C.* **1911** II, 112; *Frdl.* **10**, 1269). Geschwindigkeit der Veresterung mit Methanol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 15°: SUDBOROUGH, TURNER, *Soc.* **101**, 239. 2-Jod-benzoesäure gibt mit Phenylhydroxylamin in Gegenwart von Kupferpulver in siedendem Benzol N-Phenyl-anthranilsäure und Azoxybenzol (WIELAND, ROSEEU, *B.* **48**, 1120). — Wird durch ein im Kaninchenharn enthaltenes Enzym anscheinend in Salicylsäure übergeführt (JAHN, *Ar. Pth.* **76**, 37). — $NaC_7H_4O_2I$. Gibt eine krystallinisch-flüssige Schmelze (VORLÄNDER, HUTH, *B.* **43**, 3129). — $KC_7H_4O_2I$. Gibt eine krystallinisch-flüssige Schmelze (V., H.). Lösungsvermögen der wäßr. Lösung für organische Substanzen: NEUBERG, *Bio. Z.* **76**, 133.

2-Jodoso-benzoesäure $C_7H_5O_3I = C_6H_4(IO) \cdot CO_2H$ *(S. 363)*. *B.* Durch Einw. von Kaliumjodat und Salzsäure auf 2-Jod-benzoesäure (MONTAGNE. *C.* **1917** I, 315). — Pharmakologisches über 2-Jodoso-benzoesäure: JAHN, *Ar. Pth.* **76**, 16; daselbst auch weitere Literatur.

2-Jod-benzoesäureäthylester $C_9H_9O_2I = C_6H_4I \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 364)*. Kp_{15}: 148° (MCCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* **107**, 160). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch alkoh. Kalilauge bei 30°: McC., Sc. Liefert mit Zinn und etwas Jod bei 150° Bis-[2-carbäthoxy-phenyl]-zinndijodid (Syst. No. 2334) (EMMERT, ELLER, *B.* **44**, 2331).

2-Jod-benzoesäure-l-menthylester $C_{17}H_{23}O_2I = C_6H_4I \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ *(S. 364)*. D_i^t zwischen 20° (1,373) und 100° (1,303): COHEN, *Soc.* **99**, 1059; D_i^{19}: 1,375; $D_i^{20.5}$: 1,330 (KENYON, PICKARD, *Soc.* **107**, 48). $[\alpha]_D$ der unverdünnten Substanz zwischen 20° (—61,5°) und 100° (—61,2°): C.; $[\alpha]_D^{19}$: —61,35°; $[\alpha]_D^{20.5}$: —61,02°; Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz bei 19° und 70,5°: K., P.

Bis-[2-jod-benzoyl]-d-weinsäure-dimethylester $C_{20}H_{16}O_8I_2 = C_6H_4I \cdot CO \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4I$. *B.* Aus 2-Jod-benzoylchlorid und d-Weinsäuredimethylester bei 120—170° (FRANKLAND, CARTER, ADAMS, *Soc.* **101**, 2481). — Tafeln (aus Alkohol). F: 95°. D_i^t zwischen 85,1° (1,7302 [unterkühlt]) und 140,5° (1,6679): F., C., A. $[\alpha]_D$ der unverdünnten Substanz zwischen 14,1° (—13,23° [unterkühlt]) und 99° (—16,47°): F., C., A. Ziemlich schwer löslich in Äther, Chloroform und heißem Alkohol.

3-Jod-benzoesäure, m-Jod-benzoesäure $C_7H_5O_2I = C_6H_4I \cdot CO_2H$ *(S. 365)*. *B.* Über Bildung durch Einw. von Jod und konz. Salpetersäure auf Benzoesäure in Eisessig vgl. DATTA, CHATTERJEE, *Am. Soc.* **41**, 294. — Monoklin sphenoidisch (STEINMETZ, *Z. Kr.* **53**, 471; *vgl. Groth, Ch. Kr.* **4**, 466). F: 185° (St.; D., Ch.). D: 2,171 (fest) (St.). Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, *Soc.* **107**, 970. — Das Natriumsalz und das Kaliumsalz geben unter Zersetzung krystallinisch-flüssige Schmelzen (VORLÄNDER, HUTH, *B.* **43**, 3129).

3-Jod-benzoesäureäthylester $C_9H_9O_2I = C_6H_4I \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 366)*. Kp_{15}: 150,5° (MCCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* **107**, 161). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch alkoh. Kalilauge: McC., Sc.

3-Jod-benzoesäure-l-menthylester $C_{17}H_{23}O_2I = C_6H_4I \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ *(S. 366)*. D_4^{19}: 1,376 (KENYON, PICKARD, *Soc.* **107**, 48); D_4^t zwischen 20° (1,366) und 100° (1,295): COHEN, *Soc.* **99**, 1059. $[\alpha]_D$ der unverdünnten Substanz bei 19°: —61,22° (K., P.); zwischen 20° (—61,4°) und 100° (—60,4°): C. $[\alpha]_D$: —58,4° (in Pyridin; p = 5), —64,0° (in CS_2; p = 5) (K., P., *Soc.* **107**, 53). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz und der Lösungen in Pyridin und CS_2: K., P.

[3-Jod-benzoesäure]-anhydrid $C_{14}H_8O_3I_2 = (C_6H_4I \cdot CO)_2O$. *B.* Durch Erwärmen von 3-Jod-benzoesäure mit Oxalylchlorid in Benzol (R. ADAMS, WIRTH, FRENCH, *Am. Soc.* **40**, 427). Neben Bis-[3-jod-benzoyl]-d-weinsäuredimethylester beim Erhitzen von d-Weinsäuredimethylester mit 3-Jod-benzoylchlorid (FRANKLAND, CARTER, E. B. ADAMS, *Soc.* **101**, 2482). — Tafeln (aus Alkohol), Nadeln (aus Benzol). F: 134° (A., W., F.), 133° (F., C., A.). Löslich in Benzol (F., C., A.).

Bis-[3-jod-benzoyl]-d-weinsäure-dimethylester $C_{20}H_{16}O_8I_2 = C_6H_4I \cdot CO \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4I$. *B.* Neben [3-Jod-benzoesäure]-anhydrid beim Erhitzen von d-Weinsäuredimethylester mit 3-Jod-benzoylchlorid (FRANKLAND, CARTER, ADAMS, *Soc.* **101**, 2482). — Nadeln (aus Alkohol). F: 103°. D_4^t zwischen 67° (1,7288 [unterkühlt]) und 143,5° (1,6382): F., C., A. $[\alpha]_D$ der unterkühlten Substanz zwischen 17,8° (—80,90°) und 98,5° (—67,86°): F., C., A.

4-Jod-benzoesäure, p-Jod-benzoesäure $C_7H_5O_2I = C_6H_4I \cdot CO_2H$ *(S. 366)*. *B.* u. *Darst.* [Aus 4-Jod-toluol .... beim Kochen mit wäßr. Permanganatlösung (HOFFMANN, *A.* **264**, 166); KOOPAL, *R.* **34**, 151). Durch Einw. von Jod auf 4-Chlormercuri-benzoesäure in Alkohol (Organic Syntheses 7 [New York 1927], S. 58; vgl. WHITMORE, WOODWARD, *Am. Soc.* **48**, 533). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Monoklin prismatisch (STEINMETZ, *Z. Kr.* **53**, 476; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 469). F: 270° (FLASCHNER, RANKIN, *M.* **31**, 44), 267° (K.), 266—267° (Organic Syntheses 7, S. 58), 265° (St.). D^{20}: 2,184 (fest) (St.). Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, *Soc.* **107**, 970. Thermische Analyse des Systems mit Wasser: F., R. — Das Natriumsalz und das Kaliumsalz geben unter Zersetzung krystallinisch-flüssige Schmelzen (VORLÄNDER, HUTH, *B.* **43**, 3129).

4-Jod-benzoesäureäthylester $C_9H_9O_2I = C_6H_4I \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 367)*. Kp_{14}: 153,5° (MCCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* **107**, 161). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch alkoh. Kalilauge bei 30°: McC., Sc.

4-Jod-benzoesäure-l-menthylester $C_{17}H_{23}O_2I = C_6H_4I \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ *(S. 367)*. D_4^{19}: 1,312 (KENYON, PICKARD, *Soc.* **107**, 48); D_4^t zwischen 20° (1,353) und 100° (1,281): COHEN, *Soc.* **99**, 1059. $[\alpha]_D$ der unverd. Substanz bei 19°: —63,63° (K., P.), zwischen 20° (—61,5°) und 100° (—58,0°): C.; $[\alpha]_D$: —69,7° (in Benzol; p = 5), —57,4° (in Äthylacetat; p = 5) (K., P., *Soc.* **107**, 53); Rotationsdispersion der unverd. Substanz und der Lösungen in Benzol und Äthylacetat: K., P.

[4-Jod-benzoesäure]-anhydrid $C_{14}H_8O_3I_2 = (C_6H_4I \cdot CO)_2O$. *B.* Neben Bis-[4-jod-benzoyl]-d-weinsäuredimethylester bei der Einw. von 4-Jod-benzoylchlorid auf d-Weinsäuredimethylester (FRANKLAND, CARTER, ADAMS, *Soc.* **101**, 2483). — Prismen (aus Chloroform oder Benzol). F: 228°. — Wird beim Auflösen in Eisessig hydrolysiert.

Bis-[4-jod-benzoyl]-d-weinsäure-dimethylester $C_{20}H_{16}O_8I_2 = C_6H_4I \cdot CO \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4I$. *B.* Neben [4-Jod-benzoesäure]-anhydrid beim Erhitzen von d-Weinsäuredimethylester mit 4-Jod-benzoylchlorid (FRANKLAND, CARTER, ADAMS, *Soc.* **101**, 2483). — Einheitlichkeit fraglich. Glasige Masse. D_4^{17}: 1,6780; $D_4^{105,5}$: 1,6303; D_4^{20}: 1,6082. $[\alpha]_D^{41,5}$: —112,4°; $[\alpha]_D^{20,7}$: —104,7°; $[\alpha]_D^{20}$: —95,39°.

2.5-Dijod-benzoesäure $C_7H_4O_2I_2 = C_6H_3I_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Jod-2-amino-benzoesäure durch Diazotieren und Umsetzen mit Kaliumjodid (WHEELER, JOHNS, *Am.* **43**, 404). — Prismen (aus verd. Alkohol), Nadeln (aus Benzol). F: 183°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in siedendem Benzol. — Natriumsalz. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser.

Äthylester $C_9H_8O_2I_2 = C_6H_3I_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 65° (WHEELER, JOHNS, *Am.* **43**, 405). Leicht löslich in Äther, Benzol und heißem Alkohol.

3.4-Dijod-benzoesäure $C_7H_4O_2I_2 = C_6H_3I_2 \cdot CO_2H$ *(S. 367)*. *B.* Man diazotiert 4.5-Dijod-2-amino-benzoesäure mit Natriumnitrit und Schwefelsäure in Alkohol und erwärmt die Lösung auf dem Wasserbad (WHEELER, JOHNS, *Am.* **44**, 451).

3.5-Dijod-benzoesäure $C_7H_4O_2I_2 = C_6H_3I_2 \cdot CO_2H$ *(S. 367)*. *B.* Aus 3.5-Dijod-2-amino-benzoesäure durch Diazotieren und nachfolgendes Kochen mit Alkohol (WHEELER, JOHNS, *Am.* **43**, 406).

2.3.5-Trijod-benzoesäure $C_7H_3O_2I_3 = C_6H_2I_3 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.5-Dijod-2-amino-benzoesäure durch Diazotieren und Umsetzen mit Kaliumjodid (WHEELER, JOHNS, *Am.* **43**, 407). — Prismen (aus Alkohol). F: 224—226°. Leicht löslich in Äther und heißem Alkohol, schwer löslich in siedendem Benzol, unlöslich in Wasser. — Natriumsalz. Prismen. Leicht löslich in heißem Wasser.

2.4.5-Trijod-benzoesäure $C_7H_3O_2I_3 = C_6H_2I_3 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4.5-Dijod-2-amino-benzoesäure durch Diazotieren und Umsetzen mit Kaliumjodid (WHEELER, JOHNS, *Am.* **44**, 451). — Nadeln (aus Alkohol). F: 248°. Ziemlich schwer löslich in Äther und heißem Alkohol, fast unlöslich in heißem Wasser und Benzol.

e) Nitroso-Derivate.

2-Nitroso-benzoesäure, o-Nitroso-benzoesäure $C_7H_5O_3N = ON \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 368)*. *B.* Beim Belichten von unverdünntem 2-Nitro-benzaldehyd und seinen Lösungen in Benzol, Alkohol oder Aceton mit der Quarz-Quecksilber-Lampe (KAHLAN, *M.* **33**, 1307; WEIGERT, KUMMERER, *B.* **46**, 1207; KAI, *B.* **46**, 1628); die Umlagerung von 2-Nitro-benzaldehyd zu 2-Nitroso-benzoesäure im Tageslicht wird durch Radiumstrahlen beschleunigt (KAI, *M.* **33**, 1364). [Neben dem Äthylester beim Belichten einer alkoh. Lösung des 2-Nitro-benzaldehyds (CIAMICIAN, SILBER, ... *G.* **33** I, 366)]; vgl. dazu BAMBERGER, ELGER, *A.* **371**, 319, 340. — Verhalten der Lösung in Alkohol beim Belichten mit Sonnenlicht: B., E., *A.* **371**, 323; B., *B.* **51**, 607 Anm. 2. Kondensation mit Indoxylsäure: BASF, D. R. P. 288055; *C.* **1915** II, 1225; *Frdl.* **12**, 264.

Methylester $C_8H_7O_3N = ON \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 369)*. *B.* [Bei der Belichtung einer Lösung von 2-Nitro-benzaldehyd in Methanol (CIAMICIAN, SILBER, ... *G.* **33** I, 367)]; BAMBERGER, ELGER, *A.* **371**, 346). Bei Einw. von Sonnenlicht auf unverdünntes 2-Nitro-benzaldehyddimethylacetal oder seine Lösung in Methanol (B., E., *A.* **371**, 338).

Äthylester $C_9H_9O_3N = ON \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 369)*. *B.* [Neben der freien Säure bei der Belichtung einer alkoh. Lösung von 2-Nitro-benzaldehyd (CIAMICIAN, SILBER, ... *G.* **33** I, 365)]; vgl. dazu BAMBERGER, ELGER, *A.* **371**, 319, 340. Bei der Einw. von Sonnenlicht auf unverdünntes 2-Nitro-benzaldehyddiäthylacetal oder auf seine Lösung in Alkohol (B., E., *A.* **371**, 338).

Propylester $C_{10}H_{11}O_3N = ON \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Belichtung einer Lösung von 2-Nitro-benzaldehyd in Propylalkohol (BAMBERGER, ELGER, *A.* **371**, 349). Bei der Belichtung von unverdünntem 2-Nitro-benzaldehyddipropylacetal (B., E., *A.* **371**, 339). — Prismen (aus Benzol oder Methanol). F: 95°. Die Schmelze ist grün. Leicht löslich in siedendem Benzol, ziemlich leicht in heißem Methanol.

Isopropylester $C_{10}H_{11}O_3N = ON \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* In geringer Menge bei der Belichtung einer Lösung von 2-Nitro-benzaldehyd in Isopropylalkohol (BAMBERGER, ELGER, *A.* **371**, 352). Bei der Belichtung von unverdünntem 2-Nitro-benzaldehyddiisopropylacetal (B., E., *A.* **371**, 339). — Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 117—118°. Die Schmelze ist grün. Leicht löslich in heißem Benzol und siedendem Methanol.

Isobutylester $C_{11}H_{13}O_3N = ON \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Belichtung einer Lösung von 2-Nitro-benzaldehyd in Isobutylalkohol (BAMBERGER, ELGER, *A.* **371**, 353). Bei der Belichtung von unverdünntem 2-Nitro-benzaldehyddiisobutylacetal oder seiner Lösung in Petroläther (B., E., *A.* **371**, 340). — Nadeln. F: 99—99,5°. Die Schmelze ist grün.

4-Chlor-2-nitroso-benzoesäure $C_7H_4O_3NCl = ON \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$ *(S. 370)*. Prismen (aus Alkohol oder Eisessig). Zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei 218—220°; die Lösung in Eisessig oder Alkohol ist grün (BASF, D. R. P. 288055; *C.* **1915** II, 1225; *Frdl.* **12**, 263). — Kondensation mit Indoxylsäure: BASF.

5-Chlor-2-nitroso-benzoesäure $C_7H_4O_3NCl = ON \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$ *(S. 370)*. *B.* Aus 5-Chlor-2-nitro-mandelsäurenitril bei der Einw. von alkoh. Ammoniak (HELLER, *B.* **43**, 2894). — Nadeln (aus Eisessig). F: 179°. Löslich in heißem Aceton, sehr wenig löslich in Chloroform und Benzol.

S. 370, Z. 10 v. o. statt „Syst. No. 1903" lies „Syst. No. 2139".

f) Nitro-Derivate.

2-Nitro-benzoesäure, o-Nitro-benzoesäure $C_7H_5O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 370)*. *B.* Durch Erhitzen von o-Chlor-nitrobenzol mit Kaliumcyanid und wenig Kupfercyanür in verd. Alkohol auf 195° (ROSENMUND, STRUCK, *B.* **52**, 1753). Zur Bildung aus 2-Nitro-toluol durch Oxydation mit $KMnO_4$ in neutraler und alkalischer Lösung vgl. BIGELOW, *Am. Soc.* **41**, 1570; REIMER, GATEWOOD, *Am. Soc.* **42**, 1475. — Über die Existenz zweier Modifikationen

vgl. SCHAUM, SCHAELING, KLAUSING, *A.* **411**, 193; MÜLLER, *Ph. Ch.* **86**, 231. Krystallographische Beschreibung: STEINMETZ, *Z. Kr.* **54**, 491. F: 148° (FLASCHNER, RANKIN, *M.* **31**, 38), 147° (STEINMETZ, *Z. Kr.* **53**, 469; ODDO, CASALINO, *G.* **47** II, 209), 144° (MÖRNER, *H.* **95**, 286 Anm.). Schmilzt unter kochendem Wasser (M.). D^{20}: 1,575 (ST., *Z. Kr.* **53**, 469). Absorptionsspektrum der alkoh. Lösung: PURVIS, *Soc.* **107**, 971. Die bei 25° gesättigte wäßrige Lösung ist 0,0436 n (KENDALL, *Pr. Roy. Soc.* [A] **85**, 204; *C.* **1911** II, 334), 0,0470 n (KNOX, RICHARDS, *Soc.* **115**, 514). 100 g einer gesättigten wäßrigen Lösung enthalten bei 69° 5 g o-Nitro-benzoesäure (FL., R.). Löslichkeit in Salzsäure verschiedener Konzentration: KN., R., *Soc.* **115**, 514. Löslichkeit in Wasser in Gegenwart von Salzsäure und von verschiedenen organischen Säuren: KENDALL, *Pr. Roy. Soc.* [A] **85**, 207; *C.* **1911** II, 334. Zustandsdiagramm der Gemische mit Wasser und Mischbarkeit unterkühlter Säure mit Wasser: FL., R. Kryoskopisches Verhalten in $POCl_3$: ODDO, MANNESSIER, *G.* **42** II, 203; *Z. anorg. Ch.* **79**, 290; in absol. Schwefelsäure: O., CASALINO, *G.* **47** II, 209. Thermische Analyse des Systems mit Dimethylpyron: KENDALL, *Am. Soc.* **36**, 1234. Capillarer Aufstieg wäßr. Lösungen von o-Nitro-benzoesäure in Filtrierpapier: SKRAUP, KRAUSE, BIEHLER, *M.* **31**, 758. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: KENDALL, *Soc.* **101**, 1295; *C.* **1914** I, 842; zwischen 35—65°: WIGHTMAN, JONES, *Am.* **48**, 338. Elektrische Leitfähigkeit in absol. Alkohol bei 15°, 25° und 35°: WIGHTMAN, WIESEL, JO., *Am. Soc.* **36**, 2252. Einfluß auf die Potentialdifferenz an der Grenze Nitrobenzol-wäßr. Salzlösungen: BEUTNER, *Ph. Ch.* **87**, 405. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $6{,}2 \times 10^{-3}$ (KENDALL, *Soc.* **101**, 1295; *C.* **1914** I, 842). Zur Dissoziation in Alkohol vgl. RIMBACH, HORSTERS, *Ph. Ch.* **88**, 283. — Elektrolyse von Lösungen des Kaliumsalzes der 2-Nitro-benzoesäure in geschmolzener 2-Nitro-benzoesäure: SCHALL, *Z. El. Ch.* **19**, 830. Bei der Elektrolyse des Kaliumsalzes der 2-Nitro-benzoesäure in Acetanhydrid bei Gegenwart von 2-Nitro-benzoesäure erhält man Nitrobenzol, 2-Nitro-phenol und andere Produkte (SCH., *Z. El. Ch.* **24**, 154). Wenn man das Quecksilbersalz der 2-Nitro-benzoesäure auf 200—225° erhitzt und das Reaktionsprodukt mit Zinnchlorür und Natronlauge behandelt, so erhält man die Verbindung $O_2N \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot Hg \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot NO_2$ (Syst. No. 2344); wenn man das Reaktionsprodukt bei 100° mit Ferrocarbonat und Natronlauge behandelt, so erhält man die Verbindung $H_2N \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot Hg \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot NH_2$ (Syst. No. 2345) (Vereinigte chemische Werke, D. R. P. 249725, 251332; *C.* **1912** II, 777, 1413; *Frdl.* **11**, 1111, 1113). Kinetik der Veresterung von 2-Nitro-benzoesäure mit Methanol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 15°: SUDBOROUGH, TURNER, *Soc.* **101**, 239. Geschwindigkeit der Veresterung durch Äthylalkohol bei 25°: WIGHTMAN, WIESEL, JONES, *Am. Soc.* **36**, 2254. Das Silbersalz gibt mit Schwefelchlorür in CS_2 eine Verbindung $[O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2]_2S_2$, die leicht in [2-Nitro-benzoesäure]-anhydrid übergeht (DENHAM, WOODHOUSE, *Soc.* **103**, 1867). — Die wäßrige oder mit Alkali neutralisierte Lösung gibt mit $FeCl_3$ eine (nicht charakteristische) lachsfarbene Fällung (MÖRNER, *H.* **95**, 292). 2-Nitro-benzoesäure liefert bei der Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL den berechneten N-Wert (MARGOSCHES, VOGEL, *B.* **52**, 1993). Trennung der drei Nitrobenzoesäuren voneinander s. bei 4-Nitro-benzoesäure. – $NH_4C_7H_4O_4N$. Gelblicher, krystallinischer, etwas hygroskopischer Niederschlag (aus Alkohol). Löslich in Methanol, Alkohol und Wasser, schwer löslich in Aceton; zersetzt sich langsam beim Aufbewahren an feuchter Luft (MCMASTER, GODLOVE, *Am. Soc.* **37**, 2186). — Natriumsalz. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 35°, 50° und 65°: WIGHTMAN, JONES, *Am.* **48**, 324. Elektrische Leitfähigkeit in methylalkoholischer Lösung: LIFSCHITZ, BECK, *Helv.* **2**, 138. — Kaliumsalz. Die Schmelze ist krystallinisch-flüssig (VORLÄNDER, HUTH, *B.* **43**, 3129). — $Cu(C_7H_4O_4N)_2$. Blaugrüne Blättchen; Löslichkeit in Wasser bei Zimmertemperatur: ca. 0,05 Mol/l (SCHALL, *Z. El. Ch.* **19**, 832; **21**, 70 Anm. 1).

Verbindung mit Semicarbazid $C_7H_5O_4N + CH_5ON_3$. Krystalle. F: 96° (MICHAEL, *Am. Soc.* **41**, 415).

Methylester $C_8H_7O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 372)*. *B.* In sehr geringer Menge bei der Belichtung von o-Nitro-benzaldehyd in Methanol (BAMBERGER, ELGER, *A.* **371**, 347).

Äthylester $C_9H_9O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 372)*. *B.* Bei der Belichtung von o-Nitro-benzaldehyd in Alkohol (BAMBERGER, ELGER, *A.* **371**, 342). — Kp_{16}: 173° (CURTIUS, MELSBACH, *J. pr.* [2] **81**, 523). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure bei Zimmertemperatur Azoxybenzol-dicarbonsäure-(2.2')-diäthylester (HELLER, *B.* **43**, 1915).

Propylester $C_{10}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Belichtung von o-Nitro-benzaldehyd in Propylalkohol (BAMBERGER, ELGER, *A.* **371**, 351). — Kp_{16}: 173—174,5°.

2-Nitro-benzoesäure-[3-methyl-cyclohexylester] $C_{14}H_{17}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. Krystalle (aus Petroläther). F: 54°; leicht löslich in Aceton, Benzol und Chloroform (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* **107**, 605).

2-Nitro-benzoesäure-[3.3-dimethyl-cyclohexylester] $C_{15}H_{19}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 62°; leicht löslich in Benzol, Chloroform, Essigester und Aceton (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* **107**, 604).

2-Nitro-benzoesäure-[3-isopropyl-cyclohexylester] $C_{16}H_{21}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH(CH_3)_2$. Prismen (aus Alkohol). F: 48—49° (CROSSLEY, PRATT, *Soc.* **107**, 174).

2-Nitro-benzoesäure-[2.3.3-trimethyl-cyclohexylester] $C_{16}H_{21}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_8(CH_3)_3$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 114°; leicht löslich in Chloroform und Benzol, weniger in Aceton und Essigester (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* **99**, 1109).

2-Nitro-benzoesäure-l-menthylester $C_{17}H_{23}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ *(S. 372)*. Kp_3: 185°; D_4^t zwischen 20° (1,1140) (unterkühlt) und 180° (0,9830): KENYON, PICKARD, *Soc.* **107**, 48, 61. $[\alpha]_D^t$ zwischen 20° (−128,7°) (unterkühlt) und 180° (−112,9°) (unverdünnt); $[\alpha]_D$: −156,8° (in Alkohol; c = 5); Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz und ihrer Lösungen: K., P., *Soc.* **107**, 48, 56.

2-Nitro-benzoesäure-[2-nitro-phenylester] $C_{13}H_8O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 2-Nitro-benzoylchlorid und o-Nitro-phenol bei 170—180° (SCHALL, *Z. El. Ch.* **24**, 156 Anm. 4). — Gelbliche Nädelchen (aus Alkohol). F: 123—124°.

2-Nitro-benzoesäure-[4-nitro-benzylester] $C_{14}H_{10}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Kochen des Natriumsalzes der 2-Nitro-benzoesäure mit p-Nitro-benzylbromid in Alkohol (REID, *Am. Soc.* **39**, 132). — F: 111,8°.

2-Nitro-benzoesäure-[5-brom-2.3-dimethyl-phenylester] $C_{15}H_{12}O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Br(CH_3)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 128°; leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton und Essigester (CROSSLEY, *Soc.* **103**, 2182).

2-Nitro-benzoesäure-[6-brom-3.4-dimethyl-phenylester] $C_{15}H_{12}O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Br(CH_3)_2$. Tafeln (aus Essigester). F: 151—152°; leicht löslich in Aceton und Chloroform, löslich in Essigester und Benzol, schwer löslich in Petroläther und Alkohol (CROSSLEY, BARTLETT, *Soc.* **103**, 1300).

2-Nitro-benzoesäure-[5-brom-3.4-dimethyl-phenylester] $C_{15}H_{12}O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Br(CH_3)_2$. Fast farblose Nadeln oder Prismen (aus Essigester). F: 132° (CROSSLEY, BARTLETT, *Soc.* **103**, 1301).

2-Nitro-benzoesäure-[α-chlor-benzylester] $C_{14}H_{10}O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CHCl \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Nitro-benzoylchlorid und Benzaldehyd bei Zimmertemperatur (ADAMS, VOLLWEILER, *Am. Soc.* **40**, 1740). — Krystalle (aus Ligroin). F: 81—82°.

Essigsäure-[2-nitro-benzoesäure]-anhydrid $C_9H_7O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 2-Nitro-benzoesäure bei der Einw. von Acetanhydrid bei 80° oder bei der Einw. von Acetylchlorid (SCHALL, *Z. El. Ch.* **24**, 154). — Krystalle (aus Toluol + Petroläther). F: 62—63°.

[2-Nitro-benzoesäure]-anhydrid $C_{14}H_8O_7N_2 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO]_2O$ *(S. 373)*. *B.* Aus 2 Mol 2-Nitro-benzoesäure und 1,2 Mol Oxalylchlorid in siedendem Benzol (ADAMS, WIRTH, FRENCH, *Am. Soc.* **40**, 425).

2-Nitro-benzoesäure-[β-chloracetamino-äthylester] $C_{11}H_{11}O_5N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. Sirup; mischbar mit Chloroform, unlöslich in Ligroin (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 410). — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 313.

2-Nitro-benzamid $C_7H_6O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 373)*. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure und Behandlung des Reduktionsproduktes mit Acetanhydrid N-Acetyl-β.γ-benzisoxazolon, Azoxybenzol-dicarbonsäure-(2.2')-diamid und Azobenzol-dicarbonsäure-(2.2')-diamid (HELLER, *B.* **43**, 1910).

N-[2-Nitro-benzoyl]-harnstoff $C_8H_7O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Harnstoff mit 2-Nitro-benzoylchlorid auf ca. 130—140° (DIELS, WAGNER, *B.* **45**, 880). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 237° (korr.) (Zers.). Löslich in siedendem Eisessig, schwer löslich in Alkohol. Löslich in Alkalien mit hellgelber Farbe. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub in alkoh. Lösung in Gegenwart von Natriumchlorid N-[2-Amino-benzoyl]-harnstoff.

2-Nitro-benzaminoessigsäureäthylester, 2-Nitro-hippursäureäthylester $C_{11}H_{12}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 81° (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 130).

N.N-Bis-[2-nitro-benzoyl]-harnstoff $C_{15}H_{10}O_7N_4 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO)_2N \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Cyanamid bei der Behandlung mit 2-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin und nachfolgenden Einw. von Wasser (DIELS, WAGNER, *B.* **45**, 879). — Stäbchen und rechteckige Blättchen (aus Eisessig). F: 200° (korr.) (Zers.). Sehr wenig löslich in Methanol, schwer in Alkohol, leicht in Aceton und Pyridin. — Liefert beim Erwärmen mit alkalischer Wasserstoffperoxyd-Lösung 2-Nitro-benzamid und N-[2-Nitro-benzoyl]-harnstoff.

2-Nitro-benzhydrazid, 2-Nitro-benzoylhydrazin $C_7H_7O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ *(S. 375)*. F: 119° (CURTIUS, MELSBACH, *J. pr.* [2] **81**, 524).

[2-Nitro-benzal]-[2-nitro-benzoyl]-hydrazin, 2-Nitro-benzaldehyd-[2-nitro-benzoylhydrazon] $C_{14}H_{10}O_5N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 2-Nitro-benzhydrazid und 2-Nitro-benzaldehyd in verd. Alkohol (CURTIUS, MELSBACH, *J. pr.* [2] **81**, 524). — Schwach gelblichgrüne Nadeln (aus Alkohol). F: 215°.

3-Nitro-benzoesäure, m-Nitro-benzoesäure $C_7H_5O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 376).* *B.* Die Ausbeute an 3-Nitro-benzoesäure bei der Bildung aus 3-Nitro-toluol durch Oxydation mit Kaliumpermanganat ist in neutraler Lösung besser als in alkalischer (BIGELOW, *Am. Soc.* **41**, 1573). 3-Nitro-benzoesäure entsteht als Hauptprodukt aus Benzotrichlorid beim Behandeln mit wasserfreier Salpetersäure und Acetanhydrid bei 20° und nachfolgenden Verseifen (HOLLEMAN, VERMEULEN, DE MOOY, *R.* **33**, 26) oder beim Nitrieren mit N_2O_5 in CCl_4 und nachfolgenden Verseifen (VORLÄNDER, *B.* **52**, 273; SPRECKELS, *B.* **52**, 315). Aus 3.3'-Dinitro-benzil beim Kochen mit Silberoxyd und Wasser unter Durchleiten von Luft (KLINGER, MARTINOFF, *A.* **289**, 235). — *Darst.* Durch Verseifen von 3-Nitro-benzoesäuremethylester mit 20%iger Natronlauge (Organic Syntheses **3** [New York 1923], S. 73). — Verhalten der instabilen Modifikationen: MÜLLER, *Ph. Ch.* **86**, 231. Krystallographische Beschreibung: STEINMETZ, *Z. Kr.* **54**, 493. Adsorption von 3-Nitro-benzoesäure aus Aceton-Lösung durch Kohle: FREUNDLICH, POSNJAK, *Ph. Ch.* **79**, 172. Eine bei 25° gesättigte wäßrige Lösung ist 0,0214 n (KNOX, RICHARDS, *Soc.* **115**, 514). 100 g einer gesättigten wäßrigen Lösung enthalten bei 63° 2 g m-Nitro-benzoesäure (FLASCHNER, RANKIN, *M.* **31**, 38). Löslichkeit in Salzsäure verschiedener Konzentration: KNOX, RICHARDS, *Soc.* **115**, 514. Zustandsdiagramm der Gemische mit Wasser und Mischbarkeit der unterkühlten Säure mit Wasser: FL., R. Thermische Analyse des Systems mit Benzoesäure s. unten bei der additionellen Verbindung. Thermische Analyse der Gemische mit p-Nitro-benzoesäure: HOLLEMAN, VERMEULEN, DE MOOY, *R.* **33**, 30. Absorptionsspektrum der alkoh. Lösung: PURVIS, *Soc.* **107**, 971. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 35°, 50° und 65°: WIGHTMAN, JONES, *Am.* **48**, 339. Elektrische Leitfähigkeit in absol. Alkohol: LLOYD, WIESEL, JONES, *Am. Soc.* **38**, 126. Zur Dissoziation in Alkohol vgl. RIMBACH, HORSTERS, *Ph. Ch.* **88**, 284. — Bei der Reduktion von 3-nitro-benzoesaurem Natrium mit Schwefelwasserstoff und NaSH bei 25° erhält man 3-Hydroxylamino-benzoesäure(?) (GOLDSCHMIDT, LARSEN, *Ph. Ch.* **71**, 443). Wenn man das Quecksilbersalz der 3-Nitro-benzoesäure auf 200° erhitzt und das Reaktionsprodukt mit Zinnchlorür und Natronlauge oder mit $^2/_3$ g-Atomen Aluminiumspänen in neutraler Lösung in der Kälte behandelt, so erhält man die Verbindung $O_2N \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot Hg \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot NO_2$ (Syst. No. 2344); wenn man das Reaktionsprodukt in neutraler Lösung mit einem großen Überschuß an Aluminiumspänen bei 40—50° behandelt, so erhält man die Verbindung $H_2N \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot Hg \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot NH_2$ (Syst. No. 2345) (Vereinigte Chemische Werke, D. R. P. 249725, 251332; *C.* **1912** II, 777, 1413; *Frdl.* **11**, 1111, 1113). Das Silbersalz gibt mit Schwefelchlorür in CS_2 eine Verbindung $[O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2]_2S_2$, die leicht in [3-Nitro-benzoesäure]-anhydrid übergeht (DENHAM, WOODHOUSE, *Soc.* **103**, 1867). 3-Nitro-benzoesäure gibt beim Erhitzen mit 2 Mol Benzolsulfamid auf 220° das Benzolsulfonat des 3-Nitro-benzamidins (ROUILLER, *Am.* **47**, 491). — Die wäßr. oder mit Alkali neutralisierte Lösung gibt mit Ferrichlorid eine lachsfarbene (nicht charakteristische) Fällung (MÖRNER, *H.* **95**, 292). Nachweis als 3-Nitro-benzoesäure-[4-nitro-benzylester] (F: 141,5°): LYONS, REID, *Am. Soc.* **39**, 1735. — Trennung der drei Nitrobenzoesäuren voneinander s. bei p-Nitro-benzoesäure. — $NH_4C_7H_4O_4N$. Krystallinischer Niederschlag. Löslich in Methanol, Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther (MCMASTER, GODLOVE, *Am. Soc.* **37**, 2186). — Natriumsalz. Existiert in zwei Modifikationen (VORLÄNDER, *B.* **43**, 3129). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 35°, 50° und 65°: WIGHTMAN, JONES, *Am.* **48**, 324. Elektrische Leitfähigkeit in methylalkoholischer Lösung: LIFSCHITZ, BECK, *Helv.* **2**, 138. — Kaliumsalz. Existiert in zwei Modifikationen (VORLÄNDER, *B.* **43**, 3129). Lösungsvermögen der wäßr. Lösung für verschiedene organische Substanzen: NEUBERG, *Bio. Z.* **76**, 131. — $Sc(C_7H_4O_4N)_3 + 4H_2O$. Krystalle (aus Wasser); schwer löslich in Wasser (CROOKES, *Chem. N.* **102**, 99; *C.* **1910** II, 546).

S. 377, Zeile 32 v. o. statt „Syst. No. 2214" lies „Syst. No. 1905".

Verbindung mit Benzoesäure $C_7H_5O_4N + C_7H_6O_2$. Krystalle (aus Wasser, Alkohol oder Benzol). F: 138—139° (BAKUNIN, ANGRISANI, *G.* **45** I, 199). Bildet Eutektika mit Benzoesäure bei 120° und 20 Mol.-% Benzoesäure, mit 3-Nitro-benzoesäure bei 109° und ca. 12 Mol.-% 3-Nitro-benzoesäure (B., A.).

Methylester $C_8H_7O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 378).* *Darst.* Aus 3-Nitro-benzoesäure und Diazomethan in Äther (MARSHALL, ACREE, *B.* **43**, 2329). Aus Benzoesäuremethylester und Salpeterschwefelsäure bei 5—15° (Organic Syntheses **3** [New York 1923], S. 71).

Äthylester $C_9H_9O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 378)*. *B.* Aus 3-Nitro-benzoesäure und Diazoäthan in Äther (MARSHALL, ACREE, *B.* **43**, 2329).

2.3.3-Trimethyl-cyclohexylester $C_{16}H_{21}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_8(CH_3)_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 44°; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (CROSSLEY, RENOUF, *Soc.* **99**, 1109).

l-Menthylester $C_{17}H_{23}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ *(S. 378)*. Kp_2: 186°; D; zwischen 20° (1,1173) und 180° (0,9787): KENYON, PICKARD, *Soc.* **107**, 49, 61. $[\alpha]_D$ zwischen 20° (—82,52°) und 180° (—78,70°) (unverdünnt); $[\alpha]_D$: —89,0° (in CS_2; c = 5); Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz und ihrer Lösungen: K., P., *Soc.* **107**, 49, 56.

4-Nitro-benzylester $C_{14}H_{10}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 3-Nitro-benzoesäure und p-Nitro-benzylbromid in siedendem Alkohol (LYONS, REID, *Am. Soc.* **39**, 1735). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 141,5°.

3-Nitro-benzoesäure-[α-(4-nitro-phenyl)-äthylester] $C_{15}H_{12}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. F: 152—153° (v. BRAUN, BARTSCH, *B.* **46**, 3054).

3-Nitro-benzoesäure-[β-(4-nitro-phenyl)-äthylester] $C_{15}H_{12}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. F: 64—65° (v. BRAUN, BARTSCH, *B.* **46**, 3053).

Mono-[3-nitro-benzoat] des 1.2-Dioxy-2.4-diphenyl-bicyclo-[0.3.3]-octans (Ergw. Bd. VI, S. 509) $C_{27}H_{25}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_8H_{10}(C_6H_5)_2 \cdot OH$. Krystalle (aus Alkohol). F: 127—128° (GEORGI, *J. pr.* [2] **86**, 234).

Pentakis-[3-nitro-benzoat] des inaktiven, nicht spaltbaren Inosits $C_{41}H_{27}O_{21}N_5 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2)_5C_6H_6 \cdot OH$. *B.* Aus inaktivem, nicht spaltbarem Inosit beim Erhitzen mit 3-Nitro-benzoylchlorid und Chinolin auf 120°, neben der Hexakis-Verbindung (Hauptprodukt) (s. u.) (GRIFFIN, NELSON, *Am. Soc.* **37**, 1564). — Pulver (aus Isoamylalkohol). F: 226°. Löslich in Chloroform und Aceton, sehr wenig löslich in Alkohol, Äther, Ligroin und Wasser.

Hexakis-[3-nitro-benzoat] des inaktiven, nicht spaltbaren Inosits $C_{48}H_{30}O_{24}N_6 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2)_6C_6H_6$. *B.* s. o. bei der Pentakis-Verbindung. — Nadeln (aus Essigester). F: 217°; löslich in Chloroform und Aceton, schwer löslich in Benzol und Essigester, unlöslich in Alkohol, Äther und Wasser (GRIFFIN, NELSON, *Am. Soc.* **37**, 1564).

3-Nitro-benzoesäure-[α-chlor-benzylester] $C_{14}H_{10}O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CHCl \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Aufbewahren eines Gemisches von Benzaldehyd und 3-Nitro-benzoylchlorid (ADAMS, VOLLWEILER, *Am. Soc.* **40**, 1741). — Gelbe Krystalle (aus Ligroin). F: 87—88°. — Ist beständig an der Luft.

[3-Nitro-benzoesäure]-anhydrid $C_{14}H_8O_7N_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO)_2O$ *(S. 380)*. *B.* Aus dem Silbersalz der 3-Nitro-benzoesäure beim Schütteln mit Thionylchlorid in Äther (DENHAM, WOODHOUSE, *Soc.* **103**, 1868). Aus dem Natriumsalz der 3-Nitro-benzoesäure und 3-Nitro-benzoylchlorid (LOSANITSCH, *M.* **35**, 318). Durch Einw. von Pyridin auf 3-Nitro-benzoylchlorid und Behandlung des Additionsproduktes mit Wasser (L., *M.* **35**, 318). Aus Oxalsäure-bis-[3-nitro-benzoesäure-anhydrid] beim Schmelzen oder bei der Einw. von Pyridin (ADAMS, WIRTH, FRENCH, *Am. Soc.* **40**, 428). — F: 163° (A., W., F.), 164,5—165,5° (korr.) (Zers.) (L.).

Oxalsäure-bis-[3-nitro-benzoesäure-anhydrid] $C_{16}H_8O_{10}N_2 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CO—]_2$. *B.* Beim Kochen von 2 Mol 3-Nitro-benzoesäure mit ca. 1,2 Mol Oxalylchlorid in Benzol (ADAMS, WIRTH, FRENCH, *Am. Soc.* **40**, 424). — Gelbliche Krystalle. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Zerfällt bei 157° in je 1 Mol Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und [3-Nitro-benzoesäure]-anhydrid; derselbe Zerfall findet auch bei der Einw. von Pyridin statt.

3-Nitro-benzoesäure-[α-cyan-isopropylester], α-[3-Nitro-benzoyloxy]-isobuttersäurenitril $C_{11}H_{10}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$. *B.* Aus 3-Nitro-benzoylchlorid, Aceton und Kaliumcyanid in Wasser (DAVIS, *Soc.* **97**, 951). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 75—76°.

α-[3-Nitro-benzoyloxy]-α-n-octyl-sebacinsäure $C_{25}H_{37}O_8N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C(CO_2H)(C_8H_{17}) \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$. Pulver (aus Chloroform + Petroläther). F: 80—81°; unlöslich in Petroläther, löslich in Chloroform und Ameisensäure (LE SUEUR, WITHERS, *Soc.* **105**, 2805).

3-Nitro-benzoat des β-Oxy-α-thymoxy-γ-dimethylamino-propans, α-Thymoxy-β-[3-nitro-benzoyloxy]-γ-dimethylamino-propan $C_{22}H_{28}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH[CH_2 \cdot N(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. — $C_{22}H_{28}O_5N_2 + HCl$. Prismen (aus Alkohol). F: 187°; schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Wasser (BRENANS, *Bl.* [4] **13**, 534).

Bis-[3-nitro-benzoyl]-peroxyd $C_{14}H_8O_8N_2 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O—]_2$ *(S. 381)*. *B.* Zur Bildung aus Dibenzoylperoxyd bei der Einw. von rauchender Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure vgl. VANINO, HERZER, *Ar.* **253**, 436. — Nadeln (aus Essigester). F: 139—140° (Zers.).

3-Nitro-benzamid $C_7H_6O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 381)*. *B.* Durch Erwärmen von 3-Nitro-benzonitril mit schwach alkalischer Wasserstoffperoxyd-Lösung auf 65° (McMaster, Langreck, *Am. Soc.* **39**, 105).

3-Nitro-benzoesäure-[β-(3-nitro-benzoyloxy)-äthylamid] $C_{16}H_{13}O_7N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 1 Mol β-Amino-äthylalkohol und 2 Mol 3-Nitro-benzoylchlorid auf dem Wasserbad (Fränkel, Cornelius, *B.* **51**, 1658). — Nadeln (aus Alkohol). F: 152—153°.

[3-Nitro-benzaminomethyl]-carbamidsäuremethylester, 3-Nitro-hippenylcarbamidsäuremethylester $C_{10}H_{11}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Nitro-hippursäureazid beim Kochen mit wasserfreiem Methanol (Curtius, *J. pr.* [2] **89**, 491). — Blätter (aus verd. Alkohol). F: 181,5°. Leicht löslich in Eisessig, Aceton und heißem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser.

[3-Nitro-benzaminomethyl]-carbamidsäureäthylester, 3-Nitro-hippenylcarbamidsäureäthylester $C_{11}H_{13}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Nitro-hippursäureazid beim Kochen mit absol. Alkohol (Curtius, *J. pr.* [2] **89**, 490). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 170°. Leicht löslich in Eisessig und heißem Alkohol, unlöslich in Benzol und Wasser.

[3-Nitro-benzaminomethyl]-carbamidsäurebenzylester, 3-Nitro-hippenylcarbamidsäurebenzylester $C_{16}H_{15}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Nitro-hippursäureazid beim Kochen mit Benzylalkohol (Curtius, *J. pr.* [2] **89**, 491). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 172,5°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

N.N'-Bis-[3-nitro-hippenyl]-harnstoff $C_{17}H_{16}O_7N_6 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH)_2CO$. *B.* Aus 3-Nitro-hippursäureazid beim Kochen mit Wasser (Curtius, *J. pr.* [2] **89**, 492). — Krystalle (aus Eisessig). F: 237°. Unlöslich in Wasser, Äther und Benzol, schwer löslich in heißem Alkohol und Eisessig.

[3-Nitro-benzoyl]-guanidin $C_8H_8O_3N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Nitro-benzoesäuremethylester und Guanidin in Alkohol (Traube, *B.* **43**, 3589). — Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 195—197°.

3-Nitro-benzaminoessigsäureäthylester, 3-Nitro-hippursäureäthylester $C_{11}H_{12}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 383)*. *B.* Aus 3-Nitro-hippursäure beim Kochen mit alkoh. Salzsäure (Curtius, *J. pr.* [2] **89**, 485). — Schwer löslich in Äther. Zersetzt sich teilweise bei der Destillation im Vakuum.

[3-Nitro-hippuryl]-aminoessigsäure, [(3-Nitro-benzoyl)-glycyl]-glycin $C_{11}H_{11}O_6N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Nitro-hippursäureazid und Glykokoll in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (Curtius, *J. pr.* [2] **89**, 495). — Nadeln (aus Wasser). Wird bei 188° braun, F: 196° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

3-Nitro-benzaminoessigsäurehydrazid, 3-Nitro-hippursäurehydrazid $C_9H_{10}O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Nitro-hippursäureäthylester und Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol (Curtius, *J. pr.* [2] **89**, 485). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 159° (wasserfrei). Sehr leicht löslich in Eisessig und Aceton, löslich in heißem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

3-Nitro-hippursäure-isopropylidenhydrazid, Aceton-[3-nitro-hippurylhydrazon] $C_{12}H_{14}O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Nitro-hippursäurehydrazid und heißem Aceton (Curtius, *J. pr.* [2] **89**, 487). — Krystalle. F: 192°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Aceton, sehr wenig in Äther.

3-Nitro-hippursäure-benzalhydrazid, Benzaldehyd-[3-nitro-hippurylhydrazon] $C_{16}H_{14}O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Nitro-hippursäurehydrazid und Benzaldehyd in heißem Wasser (Curtius, *J. pr.* [2] **89**, 486). — Krystalle (aus Alkohol). F: 189,5°. Leicht löslich in Aceton und heißem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser.

3-Nitro-hippursäure-cinnamalhydrazid, Zimtaldehyd-[3-nitro-hippurylhydrazon] $C_{18}H_{16}O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Nitro-hippursäurehydrazid und Zimtaldehyd in heißem Wasser (Curtius, *J. pr.* [2] **89**, 487). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 233°.

Benzophenon-[3-nitro-hippurylhydrazon] $C_{22}H_{18}O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(C_6H_5)_2$. *B.* Aus 3-Nitro-hippursäurehydrazid und Benzophenon in absol. Alkohol im Rohr bei 120° (Curtius, *J. pr.* [2] **89**, 487). — Blättchen (aus Alkohol). F: 129°. Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Äther, unlöslich in Wasser.

3-Nitro-hippursäure-[2-oxy-benzal-hydrazid], Salicylaldehyd-[3-nitro-hippuryl-hydrazon] $C_{16}H_{14}O_5N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus 3-Nitro-hippursäurehydrazid und Salicylaldehyd in heißem Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **89**, 486). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 244°.

N.N'-Bis-[3-nitro-hippuryl]-hydrazin $C_{16}H_{16}O_8N_6 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH-]_2$. *B.* Aus 3-Nitro-hippursäurehydrazid bei der Einw. von Jod in siedendem Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **89**, 489) oder beim Erhitzen auf 175—180° unter 15 mm Druck (C.). — Blättchen (aus Eisessig). Färbt sich bei 240° braun, verkohlt bei 270°. Unlöslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig löslich in heißem Eisessig.

3-Nitro-benzaminoessigsäureazid, 3-Nitro-hippursäureazid $C_9H_7O_4N_5 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Aus 3-Nitro-hippursäurehydrazid bei der Einw. von Natriumnitrit und Essigsäure (CURTIUS, *J. pr.* [2] **89**, 490). — Gelbliches Pulver. Sehr unbeständig, besonders am Tageslicht. Zersetzt sich beim Erwärmen im Röhrchen bei 74°; verpufft schwach bei raschem Erhitzen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, leichter löslich in Äther. Löslich in verd. Natronlauge mit blutroter Farbe. — Die Dämpfe reizen zum Niesen.

β-[3-Nitro-benzimino]-buttersäureäthylester bezw. **β-[3-Nitro-benzamino]-crotonsäureäthylester** $C_{13}H_{14}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$.

a) Hochschmelzende Form, α-Form. *B.* Aus β-Amino-crotonsäureäthylester und 3-Nitro-benzoylchlorid in Äther bei Gegenwart von Pyridin (BENARY, REITER, SOENDEROP, *B.* **50**, 71). — Sechsseitige Prismen (aus Alkohol). F: 150°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser. — Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure 3-Nitro-benzamid und wenig 3-Nitro-benzoesäure. Geht beim Kochen mit Acetylchlorid in die β-Form (s. u.) über.

b) Niedrigschmelzende Form, β-Form. *B.* Beim Kochen der α-Form (s. o.) mit Acetylchlorid (BENARY, REITER, SOENDEROP, *B.* **50**, 72). — Blättchen (aus Alkohol). F: 74°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser. — Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure 3-Nitro-benzamid.

α-Methylamino-δ-[3-nitro-benzamino]-n-valeriansäure $C_{13}H_{17}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ *(S. 384)*. *B.* Zur Bildung aus α-Brom-δ-[3-nitro-benzamino]-n-valeriansäure und wäßr. Methylaminlösung vgl. E. FISCHER, BERGMANN, *A.* **398**, 99 Anm. 2. — Fast unlöslich in Methanol, Alkohol und Äther. — Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) im Rohr auf 100° Methylornithin.

α-Dimethylamino-δ-[3-nitro-benzamino]-n-valeriansäure-hydroxymethylat $C_{15}H_{22}O_6N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Aus α-Brom-δ-[3-nitro-benzamino]-n-valeriansäure bei der Einw. von wäßr. Trimethylamin-Lösung (E. FISCHER, BERGMANN, *A.* **398**, 100 Anm.). — $C_{15}H_{22}O_5N_3 \cdot Cl + AuCl_3$. Orangefarbige Krystalle. F: 171—174° (korr.), zersetzt sich oberhalb 200°.

3-Nitro-benziminoäthyläther $C_9H_{10}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$ *(S. 385)*. Gleichgewicht des Systems $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CN + C_2H_5 \cdot OH \rightleftharpoons O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$ in Gegenwart von Natriumäthylat bei 25°: MARSHALL, ACREE, *Am.* **49**, 140.

3-Nitro-benzonitril $C_7H_4O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CN$ *(S. 385)*. Liefert beim Erwärmen mit schwach alkalischer Wasserstoffperoxyd-Lösung auf 65° 3-Nitro-benzamid (MCMASTER, LANGRECK, *Am. Soc.* **39**, 105). — Gleichgewicht des Systems $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CN + C_2H_5 \cdot OH \rightleftharpoons O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$ bei Gegenwart von Natriumäthylat bei 25°: MARSHALL, ACREE, *Am.* **49**, 140.

3-Nitro-benzamidin $C_7H_7O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ *(S. 386)*. *B.* Das Benzolsulfonat (Syst. No. 1520) entsteht aus 3-Nitro-benzoesäure und 2 Mol Benzolsulfamid bei 220° (ROUILLER, *Am.* **47**, 491).

3-Nitro-benzamidoxim $C_7H_7O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot OH$ bezw. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2):N \cdot OH$ *(S. 387)*. *B.* Aus 3-Nitro-benzoesäure-oxyamidoxim bei der Reduktion mit SO_2 in absol. Alkohol (LEY, ULRICH, *B.* **47**, 2942).

3-Nitro-benzoesäure-oxyamidoxim $C_7H_7O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH \cdot OH$. *B.* Aus 3-Nitro-benzhydroximsäure-chlorid und Hydroxylamin (LEY, ULRICH, *B.* **47**, 2942). — Schwach gelbliche Krystalle (aus Essigester + Ligroin). F: 118—119°. Löslich in Äther, Eisessig und Alkohol, unlöslich in Ligroin, Chloroform und Wasser. — Gibt bei der Reduktion mit SO_2 in absol. Alkohol 3-Nitro-benzamidoxim. — Hydrochlorid. F: 158° (Zers.).

3-Nitro-benzhydrazid, 3-Nitro-benzoylhydrazin $C_7H_7O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ *(S. 388)*. Liefert beim Aufbewahren in schwach alkalischer Lösung mit und ohne

Zusatz von Glucose [3-Nitro-benzal]-3-nitro-benzhydrazid (CURTIUS, MELSBACH, *J. pr.* [2] **81**, 528).

α,β-Hexylenaldehyd-[3-nitro-benzoylhydrazon] $C_{13}H_{16}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Nadeln (aus Benzol). Beginnt bei 160° zu sintern, F: 167° bis 168°; 2 g lösen sich in 100 cm³ siedendem Benzol (CURTIUS, FRANZEN, *A.* **390**, 94; *C.* **1911** I, 1142).

[3-Nitro-benzal]-3-nitro-benzhydrazid, 3-Nitro-benzaldehyd-[3-nitro-benzoylhydrazon] $C_{14}H_{10}O_5N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 3-Nitro-benzhydrazid und 3-Nitro-benzaldehyd in Alkohol in Gegenwart von wenig Salzsäure (CURTIUS, MELSBACH, *J. pr.* [2] **81**, 528). Beim Aufbewahren von 3-Nitro-benzhydrazid in alkal. Lösung mit und ohne Zusatz von Glucose (C., M.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 251°.

[β-Phenyl-äthyliden]-3-nitro-benzhydrazid, Phenylacetaldehyd-[3-nitro-benzoylhydrazon] $C_{15}H_{13}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylacetaldehyd und 3-Nitro-benzhydrazid in Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 331). — Krystalle (aus Alkohol). F: 152°.

[β-m-Tolyl-äthyliden]-3-nitro-benzhydrazid, [m-Tolyl-acetaldehyd]-[3-nitro-benzoylhydrazon] $C_{16}H_{15}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus m-Tolylacetaldehyd und 3-Nitro-benzhydrazid in Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 339). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 115—116°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser und Äther.

Glyoxal-[3-nitro-benzoylosazon] $C_{16}H_{12}O_6N_6 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Krystalle. F: 320° (Zers.); fast unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 226).

1-[3-Nitro-benzoyl]-semicarbazid $C_8H_8O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Diphenylglykolsäureazid und 3-Nitro-benzhydrazid, neben Benzophenon (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 207). — Nadeln (aus Alkohol). F: 202—203°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther.

4-Nitro-benzoesäure, p-Nitro-benzoesäure $C_7H_5O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 389)*. *B.* Bei der Behandlung von Eiweißstoffen mit konz. Salpetersäure (NENCKI, SIEBER, *B.* **18**, 394; MÖRNER, *H.* **95**, 278; **98**, 93). — Zur *Darst.* aus 4-Nitro-toluol durch Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung vgl. BIGELOW, *Am. Soc.* **41**, 1575. Darstellung durch Oxydation mit Chromschwefelsäure: Organic Syntheses **2** [New York 1922], S. 53.

S. 389, Z. 30 v. o. statt „B. 18" lies „R. 18".

Über die Existenz zweier Modifikationen vgl. MÜLLER, *Ph. Ch.* **86**, 231; SCHAUM, SCHAELING, KLAUSING, *A.* **411**, 193. F: 240° (HOLLEMAN, VERMEULEN, DE MOOY, *R.* **33**, 30; WIGHTMAN, JONES, *Am.* **46**, 89). Schmilzt nicht unter kochendem Wasser (MÖRNER, *H.* **95**, 286). Sublimiert langsam oberhalb 100° (M., *H.* **95**, 292). D^{20}: 1,610 (STEINMETZ, *Z. Kr.* **53**, 480). 100 cm³ einer bei 17° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 0,013 g (M., *H.* **95**, 291). Löslichkeit in Wasser bei 25°: 0,0024 Mol im Liter Lösung (SIDGWICK, *C.* **1910** I, 1829). Löslich in ca. 300 Tln. siedendem Wasser (M.). 100 cm³ einer bei 17° gesättigten Äthylacetat-Lösung enthalten 2,8 g (M.). Löslichkeit in der wäßr. Lösung von 4-nitro-benzoesaurem Natrium: SIDGWICK, *C.* **1910** I, 1829. Löslichkeit in Salpetersäure: M. Zustandsdiagramm des Systems mit Wasser: FLASCHNER, RANKIN, *M.* **31**, 39. Thermische Analyse der Gemische mit 3-Nitro-benzoesäure (Eutektikum bei 129,7°); Beeinflussung des Eutektikums durch o-Chlor-benzoesäure: HOLLEMAN, VERMEULEN, DE MOOY, *R.* **33**, 30. Absorptionsspektrum der alkoh. Lösung: PURVIS, *Soc.* **107**, 971; HEWITT, POPE, WILLETT, *Soc.* **101**, 1772; LEY, *C.* **1919** I, 947; der alkal. Lösung: H., P., W. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen zwischen 0° und 65°: WIGHTMAN, JONES, *Am.* **46**, 89; **48**, 340; in Alkohol bei 15°, 25° und 35°: WIGHTMAN, WIESEL, JONES, *Am. Soc.* **36**, 2252. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: 4,0—4,3 × 10^{-4} (WIGHTMAN, JONES, *Am.* **46**, 90). Zur Dissoziation in alkoh. Lösung vgl. RIMBACH, HORSTERS, *Ph. Ch.* **88**, 284. — Bei der Elektrolyse von 4-nitro-benzoesaurem Kalium in Acetanhydrid bei Gegenwart von 4-Nitro-benzoesäure erhält man geringe Mengen 4.4'-Dinitro-diphenyl (SCHALL, *Z. El. Ch.* **21**, 70). 4-Nitro-benzoesaures Natrium gibt bei der Reduktion mit Schwefelwasserstoff in alkal. Lösung bei 25° hauptsächlich 4-Hydroxylamino-benzoesäure(?) (GOLDSCHMIDT, LARSEN, *Ph. Ch.* **71**, 445). Wenn man das Quecksilbersalz der 4-Nitro-benzoesäure auf 225° erhitzt und das Reaktionsprodukt in der Wärme mit Zinnchlorür oder Ferrohydroxyd und Natronlauge behandelt, so erhält man die Verbindung $O_2N \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot Hg \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot NO_2$ (Syst. No. 2344); wenn man das Reaktionsprodukt in der Hitze mit überschüssigem Ferrosulfat und Natronlauge behandelt, so erhält man die Verbindung $H_2N \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot Hg \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot NH_2$ (Syst. No. 2345) (Ver-

einigte Chemische Werke, D. R. P. 249725, 251332; *C.* **1912** II, 777, 1413; *Frdl.* **11**, 1109, 1112). Geschwindigkeit der Veresterung durch Alkohol bei 25°: WIGHTMAN, WIESEL, JONES, *Am. Soc.* **36**, 2255. Das Silbersalz gibt mit Schwefelchlorür in CS_2 eine Verbindung $[O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2]_2S_2$(?), die leicht in [4-Nitro-benzoesäure]-anhydrid übergeht (DENHAM, WOODHOUSE, *Soc.* **103**, 1867). 4-Nitro-benzoesäure gibt mit 2 Mol Benzolsulfonsäureamid bei 220° das Benzolsulfonat des 4-Nitro-benzamidins und geringe Mengen 4-Nitro-benzoesäurenitril (ROUILLER, *Am.* **47**, 491). — Die wäßrige oder mit Alkali neutralisierte wäßrige Lösung gibt mit $FeCl_3$ eine hell lachsfarbene, nicht charakteristische Fällung (MÖRNER, *H.* **95**, 292). Nachweis als 4-Nitro-benzoesäure-[4-nitro-benzylester] (F: 168—168,5°): LYONS, REID, *Am. Soc.* **39**, 1735. Zur Trennung der 2-, 3- und 4-Nitro-benzoesäure voneinander behandelt man das Gemisch mit Chloroform; hierbei bleibt 4-Nitro-benzoesäure ungelöst; die weitere Trennung erfolgt auf Grund der Schwerlöslichkeit von 3-nitro-benzoesaurem Barium in kaltem Wasser (HOLLEMAN, VERMEULEN, DE MOOY, *R.* **33**, 23). Trennung der 4-Nitro-benzoesäure von anderen organischen Säuren über das schwer lösliche Magnesiumsalz: MÖRNER, *H.* **95**, 294.

$NH_4C_7H_4O_4N$. Weißes, amorphes Pulver. Löslich in Wasser und Methanol, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (McMASTER, GODLOVE, *Am. Soc.* **37**, 2186). — **Natriumsalz.** Absorptionsspektrum s. S. 157. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen zwischen 0° und 65°: WIGHTMAN, JONES, *Am.* **46**, 67; **48**, 324; in methylalkoholischer Lösung: LIFSCHITZ, BECK, *Helv.* **2**, 138. — $KC_7H_4O_4N$. Die Schmelze ist krystallin-flüssig (VORLÄNDER, *B.* **43**, 3129). Löslichkeit in Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von 4-Nitro-benzoesäure: SCHALL, *Z. El. Ch.* **21**, 70. Lösungsvermögen der wäßr. Lösung für verschiedene organische Substanzen: NEUBERG, *Bio. Z.* **76**, 132. — $Cu(C_7H_4O_4N)_2$. Blaue Krystalle. Die bei 18—19° gesättigte wäßrige Lösung enthält ca. 0,0014 Mol/l (SCHALL, *Z. El. Ch.* **21**, 70). — $Mg(C_7H_4O_4N)_2 + 8H_2O$. Enthält entgegen der Angabe von GRÜNLING (s. bei MÜGGE, *Z. Kr.* **4**, 332 Anm.) 8 Mol H_2O, von denen 7 Mol bei längerem Aufbewahren im Exsiccator über konz. Schwefelsäure abgegeben werden; wird bei 150° nicht ganz wasserfrei (MÖRNER, *H.* **95**, 292). — **Quecksilbersalz.** Pulver; schwer löslich in organischen Lösungsmitteln (Vereinigte Chemische Werke, D. R. P. 249725; *C.* **1912** II, 777; *Frdl.* **11**, 1110).

4-Nitro-benzoesäure-[β-chlor-äthylester] $C_9H_8O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ *(S. 390)*. *B.* Zur Bildung aus Äthylenchlorhydrin und 4-Nitro-benzoylchlorid vgl. EINHORN, UHLFELDER, *A.* **371**, 133.

4-Nitro-benzoesäure-[β-brom-äthylester] $C_9H_8O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Aus 4-Nitro-benzoylchlorid und Äthylenbromhydrin bei 140° (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 450). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 47—50° (korr.). Leicht löslich in Äther und Benzol. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 314.

4-Nitro-benzoesäure-[γ-brom-propylester] $C_{10}H_{10}O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Durch Erhitzen von 4-nitro-benzoesaurem Natrium mit 1.3-Dibrom-propan auf 200° (Chem. Werke Grenzach, D. R. P. 301139; *C.* **1917** II, 714; *Frdl.* **13**, 852). — F: 42°. Kp_{17}: 229—233°. Löslich in Äther.

4-Nitro-benzoesäureisobutylester $C_{11}H_{13}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Sättigen von 4-Nitro-benzoesäure in siedendem Isobutylalkohol mit Chlorwasserstoff (BAYER & Co., D. R. P. 218389; *C.* **1910** I, 782; *Frdl.* **9**, 973). — Gelbliche Nadeln. F: 70°.

4-Nitro-benzoesäureallylester $C_{10}H_9O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH_2$. *B.* Beim Kochen von Allylalkohol mit 4-Nitro-benzoylchlorid in Äther (MEISENHEIMER, *B.* **52**, 1675). — Krystalle (aus Methanol). F: 28°.

4-Nitro-benzoesäure-l-menthylester $C_{17}H_{23}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ *(S. 391)*. Kp_3: 192°; D_4^t zwischen 20° (1,120) (unterkühlt) und 180° (0,9967); $[\alpha]_D$ zwischen 20° (—70,99°) (unterkühlt) und 180° (—67,33°); Rotationsdispersion: KENYON, PICKARD, *Soc.* **107**, 49, 61.

4-Nitro-benzoesäure-d-camphenylester $C_{16}H_{19}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_9H_{15}$. *B.* Aus Camphenilol (F: 68—69°; $[\alpha]_D^{20}$: +19°) beim Erwärmen mit 4-Nitro-benzoesäurechlorid (HINTIKKA, MELANDER, *C.* **1919** I, 836). — Nadeln (aus Ligroin). F: 98°. Löslich in Alkohol und Ligroin.

4-Nitro-benzoesäure-l-fenchylester $C_{17}H_{21}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. Nadeln (aus Alkohol). F: 108—109°; leicht löslich in Alkohol und Ligroin (HINTIKKA, MELANDER, *C.* **1919** I, 836).

4-Nitro-benzoesäure-l-bornylester $C_{17}H_{21}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$[1]). Schuppen (aus Alkohol). F: 134°; leicht löslich in Äther, heißem Ligroin und Benzol (HINTIKKA, MELANDER, *C.* **1919** I, 836).

[1]) Wurde nach KOMPPA (Priv.-Mitt.) vermutlich aus l-Borneol dargestellt.

4-Nitro-benzoesäureisobornylester $C_{17}H_{21}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. Nadeln (aus Alkohol). F: 129°; ultraviolettes Absorptionsspektrum der Lösung: HENDERSON, HEILBRON, HOWIE, *Soc.* **105**, 1370; HEN., HEI., *Pr. chem. Soc.* **29**, 381.

4-Nitro-benzoat des Camphenglykolchlorhydrins (Ergw. Bd. VI, S. 52) $C_{17}H_{20}O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{16}Cl$. Blättchen (aus Methanol). F: 111°; leicht löslich in Benzol, Äther und heißem Methanol, ziemlich schwer in kaltem Methanol und Pyridin (HENDERSON, HEILBRON, HOWIE, *Soc.* **105**, 1369).

4-Nitro-benzat des „Camphenilanols" (Ergw. Bd. VI, S. 54) $C_{17}H_{21}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. Gelbliche Nadeln (aus Methanol). F: 89—90°; leicht löslich in Äther, Benzol und heißem Alkohol, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol (HENDERSON, SUTHERLAND, *Soc.* **105**, 1716).

4-Nitro-benzoesäure-[2.4-dibrom-phenylester] $C_{13}H_7O_4NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Br_2$. Nadeln (aus Eisessig). F: 183,5° (korr.); leicht löslich in Benzol und Eisessig, fast unlöslich in Petroläther (POPE, WOOD, *Soc.* **101**, 1825).

4-Nitro-benzoesäure-[4-nitro-benzylester] $C_{14}H_{10}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Krystalle (aus 60%igem Alkohol). F: 168—168,5° (LYONS, REID, *Am. Soc.* **39**, 1735).

4-Nitro-benzoesäure-[6-chlor-2.4-dimethyl-phenylester] $C_{15}H_{12}O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_2Cl(CH_3)_2$. Nädelchen (aus Alkohol). F: 94—95°; leicht löslich in Äther und Aceton, ziemlich leicht in heißem Alkohol, fast unlöslich in Wasser (BAMBERGER, REBER, *B.* **46**, 795).

4-Nitro-benzoat des dl-β-Phenyl-propylalkohols $C_{16}H_{15}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5$. Tafeln (aus Alkohol). F: 65° (COHEN, MARSHALL, WOODMAN, *Soc.* **107**, 899).

4-Nitro-benzoesäure-[4-chlor-2-allyl-phenylester] $C_{16}H_{12}O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3Cl \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. Krystalle (aus Eisessig). F: 82° (CLAISEN, EISLEB, *A.* **401**, 37).

4-Nitro-benzoesäure-[4-methyl-2-allyl-phenylester] $C_{17}H_{15}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. Nadeln (aus Essigsäure), Prismen oder Tafeln (aus Benzin). F: 69° (CLAISEN, EISLEB, *A.* **401**, 44).

4-Nitro-benzoesäure-[2-allyl-naphthyl-(1)-ester] $C_{20}H_{15}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. Gelbliche Nädelchen (aus Essigsäure). F: 99° (CLAISEN, EISLEB, *A.* **401**, 61).

4-Nitro-benzoesäure-[β-oxy-äthylester] $C_9H_9O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen 4-Nitro-benzoesäure und Äthylenglykol mit Schwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 245532; *C.* **1912** I, 1407; *Frdl.* **10**, 1106). — F: 63°.

4-Nitro-benzoesäure-[β-phenoxy-äthylester] $C_{15}H_{13}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 63° (BOYD, MARLE, *Soc.* **105**, 2133).

4-Nitro-benzoesäure-[β-(2-chlor-phenoxy)-äthylester] $C_{15}H_{12}O_5NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4Cl$. Gelbliche Tafeln (aus Alkohol). F: 81—82° (BOYD, MARLE, *Soc.* **105**, 2136).

4-Nitro-benzoesäure-[β-(3-chlor-phenoxy)-äthylester] $C_{15}H_{12}O_5NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4Cl$. Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 104° (BOYD, MARLE, *Soc.* **105**, 2136).

4-Nitro-benzoesäure-[β-(4-chlor-phenoxy)-äthylester] $C_{15}H_{12}O_5NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4Cl$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 90—91° (BOYD, MARLE, *Soc.* **105**, 2136).

4-Nitro-benzoesäure-[β-o-tolyloxy-äthylester] $C_{16}H_{15}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Tafeln (aus Alkohol). F: 78,5—79,5° (BOYD, MARLE, *Soc.* **105**, 2133).

4-Nitro-benzoesäure-[β-m-tolyloxy-äthylester] $C_{16}H_{15}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Tafeln (aus Alkohol). F: 80,5—81,5° (BOYD, MARLE, *Soc.* **105**, 2133).

4-Nitro-benzoesäure-[β-(3.4-dimethyl-phenoxy)-äthylester] $C_{17}H_{17}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. Gelbliche Platten (aus Alkohol). F: 225° (BOYD, THOMAS, *Soc.* **115**, 1243).

4-Nitro-benzoesäure-[β-(2-methoxy-phenoxy)-äthylester] $C_{16}H_{15}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 87—88° (BOYD, MARLE, *Soc.* **105**, 2135).

4-Nitro-benzoesäure-[β-thymoxy-propylester] oder 4-Nitro-benzoesäure-[β-thymoxy-isopropylester] $C_{20}H_{23}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$ oder $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man erhitzt Thymol mit Propylenoxyd in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat im Rohr auf 70° und behandelt das Reaktionsprodukt mit 4-Nitro-benzoylchlorid (BOYD, MARLE, *Soc.* **105**, 2134). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 60,5—62°.

4.6-Dinitro-resorcin-bis-[4-nitro-benzoat] $C_{20}H_{10}O_{12}N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Braungelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 178°; ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig und Aceton, sehr leicht in Pyridin unter Zersetzung; Verhalten bei der Reduktion: KYM, *B.* **44**, 2926.

4-Nitro-benzoesäure-[6-methoxy-2-allyl-phenylester] $C_{17}H_{15}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH_2$. Prismen (aus Essigsäure). F: 97° (CLAISEN, *B.* **45**, 3162).

4-Nitro-benzoesäure-[2-methoxy-4-allyl-phenylester], 4-Nitro-benzoat des Eugenols $C_{17}H_{15}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH_2$ *(S. 392)*. F: 81° (CLAISEN, *B.* **45**, 3162).

4-Nitro-benzoesäure-[6-methoxy-2.4-diallyl-phenylester] $C_{20}H_{19}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(CH_2 \cdot CH{:}CH_2)_2 \cdot O \cdot CH_3$. Nadeln (aus Eisessig). F: 136° (CLAISEN, EISLEB, *A.* **401**, 48).

[Naphthyl-(2)]-[2-(4-nitro-benzoyloxy)-naphthyl-(1)]-äther $C_{27}H_{17}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_{10}H_7$. Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 154°; leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in Alkohol (HINSBERG, *B.* **48**, 2094).

2-Methoxy-4'-[4-nitro-benzoyloxy]-dibenzyl $C_{22}H_{19}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Gelbe Blättchen. F: 135°; schwer löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, leichter in Benzol (STOERMER, FRIEMEL, *B.* **44**, 1848).

2-Methoxy-4'-[4-nitro-benzoyloxy]-stilben $C_{22}H_{17}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Goldgelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 148°; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln in der Wärme, außer in Ligroin und Petroläther (STOERMER, FRIEMEL, *B.* **44**, 1846).

Hexakis-[4-nitro-benzoat] des Dulcits, Hexakis-[4-nitro-benzoyl]-dulcit $C_{48}H_{32}O_{24}N_6 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O)_6C_6H_8$. Gelbliche Nadeln (aus Chloroform). F: 268° ODÉN, *Ark. Kem. Min.* **7**, No. 16, S. 14; *C.* **1919** III, 255).

4-Nitro-benzoesäure-[α-acetoxy-benzylester], Benzal-acetat-[4-nitro-benzoat] $C_{16}H_{13}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH(C_6H_5) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man behandelt 4-Nitro-benzoesäure-[α-chlor-benzylester] mit Silberacetat in Äther (ADAMS, VOLLWEILER, *Am. Soc.* **40**, 1744; A., Priv.-Mitt.). — Gelbe Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 65—67°.

4-Nitro-benzoesäure-[α-chlor-benzylester] $C_{14}H_{10}O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CHCl \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Aufbewahren von äquimolekularen Mengen 4-Nitro-benzoylchlorid und Benzaldehyd in einem verschlossenen Gefäß (ADAMS, VOLLWEILER, *Am. Soc.* **40**, 1741). — Gelbe Krystalle (aus Ligroin). F: 118—118,5°.

4-Nitro-benzoat des Acetylaceton-äthylimids $C_{14}H_{16}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3){:}CH \cdot C(CH_3){:}N \cdot C_2H_5$. Tafeln (aus Äther). F: 92° (RÜGHEIMER, *B.* **47**, 2764). Leicht löslich in Chloroform und Alkohol, ziemlich leicht in Äther.

2-[4-Nitro-benzoyloxy]-benzaldehyd, Salicylaldehyd-[4-nitro-benzoat] $C_{14}H_9O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. Gelbliche Blättchen. F: 128° (HENDERSON, HEILBRON, *Soc.* **107**, 1751).

2-[4-Nitro-benzoyloxy]-benzaldehyd-semicarbazon, Semicarbazon des Salicylaldehyd-[4-nitro-benzoats] $C_{15}H_{12}O_5N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 218° (Zers.); Absorptionsspektrum in Alkohol: HENDERSON, HEILBRON, *Soc.* **107**, 1744, 1751. — $C_{15}H_{12}O_5N_4 + HCl$. Unbeständig.

4-Nitro-benzoesäure-phenacylester $C_{15}H_{11}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenacylchlorid und 4-nitro-benzoesaurem Natrium in siedendem verdünntem Alkohol (RATHER, REID, *Am. Soc.* **41**, 81, 83). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 128,4°.

α-[4-Nitro-benzoyloxy]-γ-oxo-β.γ-diphenyl-α-propylen, ms-[4-Nitro-benzoyloxymethylen]-desoxybenzoin $C_{22}H_{15}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH{:}C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht bei der Einw. von 4-Nitro-benzoylchlorid auf die α- oder β-Form des ms-Formyl-desoxybenzoins in alkal. Lösung oder auf das Natriumsalz dieser Verbindung in äther. Suspension (WISLICENUS, RUTHING, *A.* **379**, 259). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 118° bis 119°.

[4-Nitro-benzoyloxy]-essigsäureäthylester, 4-Nitro-benzoylglykolsäureäthylester $C_{11}H_{11}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-nitro-benzoesaurem Natrium, Chloressigsäureäthylester und Natriumjodid in siedender, verdünnter, alkoholischer Lösung (EINHORN, SEUFFERT, *B.* **43**, 3000). — Nadeln (aus Alkohol). F: 39—40°. Leicht löslich in Benzol, Essigester und Methanol.

[4-Nitro-benzoyloxy]-essigsäureamid, 4-Nitro-benzoylglykolsäureamid $C_9H_8O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 4-nitro-benzoesaurem Natrium, Chloracetamid und Natriumjodid in siedendem Alkohol (EINHORN, SEUFFERT, *B.* **43**, 2999). — Nadeln (aus Alkohol). F: 171—172°.

α-[4-Nitro-benzoyloxy]-β-cyan-crotonsäureäthylester $C_{14}H_{12}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5):C(CN) \cdot CH_3$. *B.* Aus der Kaliumverbindung des Propionitriloxalsäureäthylesters (Ergw. Bd. III/IV, S. 277) und 4-Nitro-benzoylchlorid in Wasser + Äther (WISLICENUS, SILBERSTEIN, *B.* **43**, 1836). — Blättchen (aus sehr verd. Alkohol). F: 83—84°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther und Ligroin. — Wird durch siedende verdünnte Schwefelsäure in 4-Nitro-benzoesäure und Propionylameisensäure gespalten.

α-[4-Nitro-benzoyloxymethylen]-glutaconsäurediäthylester $C_{17}H_{17}O_9N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH:C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Äther). F: 117° (WISLICENUS, v. WRANGELL, *A.* **381**, 379).

4-Nitro-benzoesäure-[β-dimethylamino-äthylester] $C_{11}H_{14}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ *(S. 393)*. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 58—59° (EINHORN, FIEDLER, LADISCH, UHLFELDER, *A.* **371**, 143).

4-Nitro-benzoesäure-[β-diäthylamino-äthylester] $C_{13}H_{18}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ *(S. 393)*. *B.* Aus 4-Nitro-benzoylchlorid und β-Diäthylamino-äthylalkohol in Benzol auf dem Wasserbad (EINHORN, UHLFELDER, *A.* **371**, 134).

4-Nitro-benzoesäure-[β-diisopropylamino-äthylester] $C_{15}H_{22}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N[CH(CH_3)_2]_2$ *(S. 394)*. — $C_{15}H_{22}O_4N_2 + HCl$ Nadeln (aus Aceton). F: 136,5° (EINHORN, FIEDLER, LADISCH, UHLFELDER, *A.* **371**, 145).

4-Nitro-benzoesäure-[β-diisobutylamino-äthylester] $C_{17}H_{26}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$ *(S. 394)*. — $C_{17}H_{26}O_4N_2 + HCl$. Nadeln (aus Essigester + Alkohol). F: 160—161° (EINHORN, FIEDLER, LADISCH, UHLFELDER, *A.* **371**, 147).

4-Nitro-benzoesäure-[β-diisoamylamino-äthylester] $C_{19}H_{30}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_5H_{11})_2$ *(S. 394)*. — $C_{19}H_{30}O_4N_2 + HCl$. Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). F: 123° bis 124° (EINHORN, FIEDLER, LADISCH, UHLFELDER, *A.* **371**, 148).

4-Nitro-benzoesäure-[β-chloracetamino-äthylester] $C_{11}H_{11}O_5N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. Prismatische Nadeln (aus Alkohol). F: 127—128° (korr.); schwer löslich in Alkohol und Benzol, leichter in Aceton und Chloroform (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 411). — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 314.

4-Nitro-benzoesäure-[β-(äthyl-chloracetyl-amino)-äthylester] $C_{13}H_{17}O_5N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2Cl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 73—74° (korr.); leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Äther, Alkohol und Toluol (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 417). — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 314.

Verbindung $C_{14}H_{21}O_6N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht durch Erhitzen von 4-Nitro-benzoesäure-[β-chloracetylamino-äthylester] mit Trimethylamin in Chloroform auf 100° (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 412). — $C_{14}H_{20}O_5N_3 \cdot Cl$. Krystallinisches Pulver. F: 175—176° (korr.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Chloroform und Aceton.

4-Nitro-benzoesäure-[γ-amino-propylester] $C_{10}H_{12}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrobromid entsteht aus 4-Nitro-benzoesäure-[γ-brom-propylamid] durch Kochen in wäßr. Lösung (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 421). — Öl. — Geht beim Aufbewahren in 4-Nitro-benzoesäure-[γ-oxy-propylamid] über. — $C_{10}H_{12}O_4N_2 + HBr$. Krystalle (aus 95%igem Alkohol). F: 185—185,5° (korr.). Leicht löslich in Wasser.

4-Nitro-benzoesäure-[γ-chloracetamino-propylester] $C_{12}H_{13}O_5N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus dem Hydrobromid des 4-Nitro-benzoesäure-[γ-amino-propylesters] und Chloracetylchlorid in alkal. Lösung (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 423). — Nadeln (aus Alkohol). F: 78—79° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Äther und heißem Wasser. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 314.

4-Nitro-benzoesäure-[β-amino-isopropylester] $C_{10}H_{12}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *Die S. 394* als 4-Nitro-benzoesäure-[β-amino-isopropylester] beschriebene Verbindung ist als 4-Nitro-benzoesäure-[β-oxy-propylamid] erkannt worden; die Salze der als 4-Nitro-benzoesäure-[β-amino-isopropylester] beschriebenen Verbindung haben die von UEDINCK (*B.* **32**, 979) angegebene Konstitution (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 426). — $C_{10}H_{12}O_4N_2 + HBr$. *B.* Beim Kochen von 4-Nitro-benzoesäure-[β-brom-propylamid] mit Wasser (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 425). Krystalle (aus Alkohol). F: 221—222°. Schwer löslich in kaltem Wasser. Liefert bei der Einw. von Alkalilauge 4-Nitro-benzoesäure-[β-oxy-propylamid].

4-Nitro-benzoesäure-[β-chloracetamino-isopropylester] $C_{12}H_{13}O_5N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 133,5—134,5° (korr.); löslich in Aceton, schwer löslich in Toluol (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 425). — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 314.

4-Nitro-benzoesäure-[β.β'-bis-diäthylamino-isopropylester] $C_{18}H_{30}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH[CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2]_2$ *(S. 394)*. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (EINHORN, FIEDLER, LADISCH, UHLFELDER, *A.* **371**, 153). — $C_{18}H_{30}O_4N_2 + 2HCl$. Nadeln (aus Essigester + Alkohol). F: 198°.

4-Nitro-benzoesäure-[δ-chloracetamino-butylester] $C_{13}H_{15}O_5N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. Prismen (aus Toluol). F: 79° (korr.); löslich in Äther und Benzol (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 428). — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 314.

4-Nitro-benzoesäure-[β-chloracetamino-α-methyl-propylester] $C_{13}H_{15}O_5N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. Blättchen (aus Toluol). F: 117—118° (korr.); leicht löslich in Chloroform und Aceton, weniger in Äther (J., H., *J. biol. Chem.* **21**, 429). — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 314.

4-Nitro-benzoesäure-[γ-dimethylamino-α-äthyl-propylester] $C_{14}H_{20}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. — $C_{14}H_{20}O_4N_2 + HCl$. Seidige Nadeln (aus Aceton). F: 145—146° (FOURNEAU, RAMART-LUCAS, *Bl.* [4] **25**, 369).

4-Nitro-benzoat des 1-Diäthylamino-2-methyl-butanols-(2), 4-Nitro-benzoesäure-[methyl-(diäthylaminomethyl)-äthyl-carbinester] $C_{16}H_{24}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ *(S. 394)*. — $C_{16}H_{24}O_4N_2 + HI$. Hellgelbe Krystalle (aus Essigester). F: 167° (EINHORN, FIEDLER, LADISCH, UHLFELDER, *A.* **371**, 150).

4-Nitro-benzoat des 3-Diäthylaminomethyl-pentanols-(3), 4-Nitro-benzoesäure-[(diäthylaminomethyl)-diäthyl-carbinester] $C_{17}H_{26}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ *(S. 394)*. — $C_{17}H_{26}O_4N_2 + HI$. F: 154° (EI., F., L., U., *A.* **371**, 152).

4-Nitro-benzoat des β-Oxy-α-thymoxy-γ-dimethylamino-propans, α-Thymoxy-β-[4-nitro-benzoyloxy]-γ-dimethylamino-propan $C_{32}H_{28}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH[CH_2 \cdot N(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_2(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. — Hydrochlorid. Gelbe Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 161°; leicht löslich in Alkohol und Aceton (BRENANS, *Bl.* [4] **13**, 534).

Mono-[4-nitro-benzoat] des γ-Diäthylamino-propylenglykols $C_{14}H_{20}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5(OH) \cdot N(C_2H_5)_2$ *(S. 394)*. — $C_{14}H_{20}O_5N_2 + HCl$. Mikrokrystallinisches Pulver (aus Essigester + Alkohol). F: 152° (EINHORN, FIEDLER, LADISCH, UHLFELDER, *A.* **371**, 155).

Bis-[4-nitro-benzoat] des γ-Diäthylamino-propylenglykols $C_{21}H_{23}O_8N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ *(S. 394)*. F: 90—92° (EINHORN, FIEDLER, LADISCH, UHLFELDER, *A.* **371**, 157).

4-Nitro-benzoylchlorid $C_7H_4O_3NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ *(S. 394)*. Zur *Darst.* aus 4-Nitro-benzoesäure und Phosphorpentachlorid vgl. Organic Syntheses **3** [New York 1923], S. 75. — Kp_{12}: 154° (BENARY, REITER, SOENDEROP, *B.* **50**, 72 Anm.).

4-Nitro-benzoesäure-[β-brom-propylamid] $C_{10}H_{11}O_3N_2Br = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_3$ *(S. 395)*. Gibt beim Kochen mit Wasser das Hydrobromid des 4-Nitro-benzoesäure-[β-amino-isopropylesters] (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 425).

4-Nitro-benzoesäure-[γ-brom-propylamid] $C_{10}H_{11}O_3N_2Br = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Aus γ-Brom-propylamin und 4-Nitro-benzoylchlorid in alkal. Lösung (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 421). — Nadeln (aus Chloroform). F: 107,5° bis 108° (korr.). Löslich in Alkohol. — Gibt beim Kochen mit Wasser 4-Nitro-benzoesäure-[γ-amino-propylester].

4-Nitro-benzoesäure-[β-(4-nitro-benzoyloxy)-äthylamid] $C_{16}H_{13}O_7N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus β-Amino-äthylalkohol und 2 Mol 4-Nitro-benzoylchlorid (FRÄNKEL, CORNELIUS, *B.* **51**, 1659). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 188—189°.

4-Nitro-benzoesäure-[β-oxy-propylamid] $C_{10}H_{12}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot OH$. Diese Konstitution kommt der im *Hptw., S. 394* als 4-Nitro-benzoesäure-[β-amino-isopropylester] aufgeführten Verbindung zu; die Salze der als 4-Nitro-benzoesäure-[β-amino-isopropylester] beschriebenen Verbindung haben die von UEDINCK (*B.* **32**, 979) angegebene Konstitution (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 426). — *B.* Aus dem Hydrobromid des 4-Nitro-benzoesäure-[β-amino-isopropylesters] bei der Einw. von Alkalilauge (J., H.). — Platten. F: 168—169°. Unlöslich in verd. Säuren.

4-Nitro-benzoesäure-[β-chloracetoxy-propylamid] $C_{12}H_{13}O_5N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 4-Nitro-benzoesäure-[β-oxy-propylamid] und Chloracetylchlorid in Chloroform (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 426). — Platten und Prismen (aus Alkohol). F: 89—94°. Löslich in Äther. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 314.

4-Nitro-benzoesäure-[γ-oxy-propylamid] $C_{10}H_{12}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Durch Umlagerung von 4-Nitro-benzoesäure-[γ-amino-propylester] (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 422). — Prismen (aus Toluol). F: 102,5—103,5° (korr.). Schwer löslich in Äther und Benzol, leicht in Alkohol.

4-Nitro-benzoesäure-[γ-chloracetoxy-propylamid] $C_{12}H_{13}O_5N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 4-Nitro-benzoesäure-[γ-oxy-propylamid] und Chloressigsäureanhydrid in siedendem Chloroform (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 422). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 93—106°.

[4-Nitro-benzoyl]-carbamidsäureäthylester, [4-Nitro-benzoyl]-urethan $C_{10}H_{10}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-benzoylchlorid und überschüssigem Urethan in Pyridin (BAYER & Co., D. R. P. 290522; *C.* **1916** I, 536; *Frdl.* **12**, 692). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 144°. Leicht löslich in Alkohol und verd. Alkalien. Wird beim Erwärmen der alkal. Lösung verseift.

N-[4-Nitro-benzoyl]-harnstoff $C_8H_7O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benzoylchlorid und Harnstoff in siedendem Benzol (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2430). — Prismen (aus Essigsäure). F: 243—245° (Zers.).

Bis-[4-nitro-benzoyl]-carbamidsäureäthylester, Bis-[4-nitro-benzoyl]-urethan $C_{17}H_{13}O_8N_3 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO)_2N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2 Mol 4-Nitro-benzoylchlorid und 1 Mol Urethan in Pyridin (BAYER & Co., D. R. P. 290522; *C.* **1916** I, 536; *Frdl.* **12**, 692). Aus [4-Nitro-benzoyl]-urethan und 4-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin (B. & Co.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 145°. Unlöslich in verd. Alkali. — Wird beim Erwärmen mit Alkalien unter Ammoniakentwicklung verseift.

4-Nitro-benzaminoessigsäureäthylester, 4-Nitro-hippursäure-äthylester $C_{11}H_{12}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 395)*. *B.* Aus Glycinäthylesterhydrochlorid und 4-Nitro-benzoylchlorid in siedendem Benzol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 129). — Fast farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 142°.

[4-Nitro-benzoyl]-glycylglycin-äthylester, [4-Nitro-hippuryl]-aminoessigsäureäthylester $C_{13}H_{15}O_6N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des Glycylglycinäthylesters und 4-Nitro-benzoylchlorid in siedendem Xylol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 132). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 172—173°. Kp_{17}: 152°.

[4-Nitro-benzoyl]-glycylglycin-hydrazid, [4-Nitro-hippuryl]-aminoessigsäurehydrazid $C_{11}H_{13}O_5N_5 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von [4-Nitro-hippuryl]-aminoessigsäureäthylester mit Hydrazinhydrat in Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 133). — Gelbe Blättchen (aus Wasser). F: 249°. Unlöslich in Äther und Benzol, leicht löslich in heißem Wasser.

[4-Nitro-benzoyl]-glycylglycin-benzalhydrazid, [4-Nitro-hippuryl]-aminoessigsäure-benzalhydrazid $C_{18}H_{17}O_5N_5 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus [4-Nitro-hippuryl]-aminoessigsäurehydrazid und Benzaldehyd in warmem Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 133). — Gelbes krystallinisches Pulver (aus Alkohol). F: 263°.

[4-Nitro-benzoyl]-glycylglycin-azid, [4-Nitro-hippuryl]-aminoessigsäureazid $C_{11}H_{10}O_5N_6 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Aus [4-Nitro-hippuryl]-aminoessigsäurehydrazid, Natriumnitrit und Salzsäure (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 134). — Gelbes Pulver. F: 91—92° (Zers.). Verpufft beim Erhitzen an der Luft. Sehr wenig löslich in Äther; löslich in Natronlauge mit tiefroter Farbe, die bald verschwindet.

4-Nitro-benzaminoessigsäurehydrazid, 4-Nitro-hippursäurehydrazid $C_9H_{10}O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Nitro-hippursäureäthylester und Hydrazinhydrat in heißem Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 130). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 203,5°. Schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung.

4-Nitro-hippursäure-isopropylidenhydrazid, Aceton-[4-nitro-hippurylhydrazon] $C_{12}H_{14}O_6N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Nitro-hippursäurehydrazid beim Erwärmen mit Aceton (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 131). — Blättchen (aus Aceton). F: 211°.

4-Nitro-hippursäure-benzalhydrazid, Benzaldehyd-[4-nitro-hippurylhydrazon] $C_{16}H_{14}O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-hippursäurehydrazid und Benzaldehyd in Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 131). — Gelbes Pulver (aus Alkohol). F: 216°. Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in kaltem Alkohol.

4-Nitro-benzaminoessigsäureazid, 4-Nitro-hippursäureazid $C_9H_7O_4N_5 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Aus 4-Nitro-hippursäurehydrazid, Natriumnitrit und Salzsäure (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 131). — Gelbes Pulver. F: 70—72° (Zers.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Benzol, leichter in Äther. — Verpufft beim Erhitzen an der Luft. Zersetzt sich beim Aufbewahren. Löslich in Natronlauge mit roter Farbe, die allmählich verschwindet. — Greift die Nasenschleimhäute an.

β-[4-Nitro-benzimino]-buttersäureäthylester bezw. **β-[4-Nitro-benzamino]-crotonsäureäthylester** $C_{13}H_{14}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$.

a) Höherschmelzende Form, α-Form. *B.* Aus β-Amino-crotonsäureäthylester und 4-Nitro-benzoylchlorid in Äther bei Gegenwart von Pyridin (BENARY, REITER, SOENDEROP, *B.* **50**, 72). — Blättchen (aus Alkohol). F: 145°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Äther, unlöslich in Wasser und Petroläther. — Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure 4-Nitro-benzamid und wenig 4-Nitro-benzoesäure. Geht beim Kochen mit Acetylchlorid in die β-Form (s. u.) über.

b) Niedrigerschmelzende Form, β-Form. *B.* Beim Kochen der α-Form (s. o.) mit Acetylchlorid (BENARY, REITER, SOENDEROP, *B.* **50**, 72). — Nadeln (aus Alkohol). F: 126°. — Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure 4-Nitro-benzamid und 4-Nitro-benzoesäure.

4-Nitro-benzonitril $C_7H_4O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CN$ *(S. 397)*. F: 147,5—148,5° (korr.); flüchtig mit Wasserdampf; sublimierbar (BOGERT, WISE, *Am. Soc.* **32**, 1495). — Einw. von Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat oder Kaliumäthylat bei 25°: MARSHALL, ACREE, *Am.* **49**, 141.

4-Nitro-benzamidin $C_7H_7O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ *(S. 397)*. *B.* Das Benzolsulfonat (Syst. No. 1520) entsteht aus 4-Nitro-benzoesäure und 2 Mol Benzolsulfamid bei 220° (ROUILLER, *Am.* **47**, 491).

4-Nitro-benzhydrazid, 4-Nitro-benzoylhydrazin $C_7H_7O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ *(S. 399)*. *B.* Aus 4-Nitro-benzoesäureäthylester und Hydrazinhydrat (CURTIUS, MELSBACH, *J. pr.* [2] **81**, 525).

[4-Nitro-benzoyl]-[d-campher]-hydrazon, [d-Campher]-[4-nitro-benzoylhydrazon] $C_{17}H_{21}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N:C_{10}H_{16}$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 185° (FORSTER, KUNZ, *Soc.* **105**, 1732).

[4-Nitro-benzal]-4-nitro-benzhydrazid, 4-Nitro-benzaldehyd-[4-nitro-benzoylhydrazon] $C_{14}H_{10}O_5N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benzhydrazid und 4-Nitro-benzaldehyd in Alkohol bei Gegenwart von Salzsäure (CURTIUS, MELSBACH, *J. pr.* [2] **81**, 526). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 274°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

Mono-[4-nitro-benzoylhydrazon] des 5.8-Dioxy-2.3-dihydro-naphthochinons-(1.4), Mono-[4-nitro-benzoylhydrazon] des Leukonaphthazarins $C_{17}H_{12}O_6N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N:C_{10}H_4(:O)(OH)_2$. *B.* Aus 1.4.5.8-Tetraoxy-naphthalin und 4-Nitro-benzoylhydrazin in Alkohol (WHEELER, EDWARDS, *Am. Soc.* **33**, 392). — Gelbe Nadeln (aus Aceton). F: 220—224° (Zers.).

N-Benzoyl-N'-[4-nitro-benzoyl]-hydrazin $C_{14}H_{11}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-benzoylhydrazin und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (STOLLÉ, LEVERKUS, *B.* **46**, 4079). — Pulver (aus Alkohol). F: 236°. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Äther, ziemlich leicht in heißem Alkohol. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe.

5-Fluor-2-nitro-benzoesäure(?) $C_7H_4O_4NF = O_2N \cdot C_6H_2F \cdot CO_2H$. *B.* Durch Nitrieren von 3-Fluor-benzoesäure mit Salpetersäure (D: 1,52) bei 0° (SLOTHOUWER, *R.* **33**, 336). — F: 134,5°. — Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 130—140° 6-Nitro-3-amino-benzoesäure(?).

2-Fluor-3-nitro-benzoesäure (?) $C_7H_4O_4NF = O_2N \cdot C_6H_3F \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Nitrierung von 2-Fluor-benzoesäure mit Salpetersäure (D: 1,52) bei 0°, neben viel 6-Fluor-3-nitro-benzoesäure (SLOTHOUWER, *R.* **33**, 335). — Krystalle (aus Wasser). F: 160° (Zers.).

4-Fluor-3-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NF = O_2N \cdot C_6H_3F \cdot CO_2H$. *B.* Durch Nitrieren von 4-Fluor-benzoesäure mit siedender Salpetersäure (D: 1,52) (SLOTHOUWER, *R.* **33**, 337). — Fast farblose Nadeln (aus Wasser). F: 121—122°. — Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 130—150° 3-Nitro-4-amino-benzoesäure.

6-Fluor-3-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NF = O_2N \cdot C_6H_3F \cdot CO_2H$. *B.* Durch Nitrieren von 2-Fluor-benzoesäure mit Salpetersäure (D: 1,52) bei 0°, neben wenig 2-Fluor-3-nitro-benzoesäure(?) (SLOTHOUWER, *R.* **33**, 334). — Krystalle (aus Wasser). F: 138—139°. — Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 130—140° 5-Nitro-2-amino-benzoesäure.

4-Chlor-2-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$ *(S. 401)*. *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-2-nitro-benzoesäureamid mit 50%iger Schwefelsäure (HELLER, *B.* **49**, 546). — F: 142°. — Gibt mit Zinkstaub in siedender Natronlauge 5.5'-Dichlor-hydrazobenzol-dicarbonsäure-(2.2').

l-Menthylester $C_{17}H_{22}O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ *(S. 401)*. $[\alpha]_D$: —144,6° (in CS_2; c = 5); Rotationsdispersion: KENYON, PICKARD, *Soc.* **107**, 57.

4-Chlor-2-nitro-benzamid $C_7H_5O_3N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Chlor-2-nitro-benzonitril beim Erwärmen mit 85%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (HELLER, *B.* **49**, 546). — Nadeln (aus Alkohol). F: 172°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol, Äther und Ligroin.

5-Chlor-2-nitro-benzoesäure-l-menthylester $C_{17}H_{22}O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ *(S. 401)*. $[\alpha]_D$: —151,5° (in CS_2; c = 5); Rotationsdispersion der Lösungen in CS_2, Chloroform und Benzol: KENYON, PICKARD, *Soc.* **107**, 57.

4-Chlor-3-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$ *(S. 402)*. *B.* Aus 4-Chlor-3-nitro-benzaldehyd durch Oxydation mit Permanganat (BLANKSMA, *C.* **1912** II, 1965).

l-Menthylester $C_{17}H_{22}O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ *(S. 402)*. $[\alpha]_D$: —72,6° (in Pyridin; c = 5); Rotationsdispersion: KENYON, PICKARD, *Soc.* **107**, 57.

5-Chlor-3-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$ *(S. 403)*. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $7{,}48 \times 10^{-4}$ (aus der Leitfähigkeit berechnet) (KENDALL, *C.* **1914** I, 842).

Äthylester $C_9H_8O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_2Cl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Behandeln von diazotiertem 5-Nitro-3-amino-benzoesäureäthylester mit Kupferchlorür und Salzsäure (BLANKSMA, *C.* **1914** I, 538). — Krystalle (aus Alkohol). F: 54°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Petroläther, ziemlich leicht in Äther.

3-Brom-2-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$ *(S. 405)*. *B.* Aus 3-Brom-benzoesäure durch Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure unterhalb 40°, neben 5-Brom-2-nitro-benzoesäure (FRIEDLÄNDER, BRUCKNER, DEUTSCH, *A.* **388**, 33). Man trennt die Säuren durch Umkrystallisieren aus heißem Benzol, in dem 3-Brom-2-nitro-benzoesäure kaum löslich ist.

5-Brom-2-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$ *(S. 406)*. *B.* Aus 3-Brom-benzoesäure beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure unterhalb 40°, neben 3-Brom-2-nitro-benzoesäure (FRIEDLÄNDER, BRUCKNER, DEUTSCH, *A.* **388**, 33). — Leicht löslich in heißem Benzol.

2-Brom-3-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$ *(S. 406)*. Zur *Darst.* aus dem Anhydrid der 3-Nitro-2-oxymercuri-benzoesäure und Brom vgl. Organic Syntheses **7** [New York 1927], S. 12.

4-Brom-3-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$ *(S. 406)*. *B.* Aus 4-Brom-3-nitro-benzaldehyd durch Oxydation mit Permanganat (BLANKSMA, *C.* **1912** II, 1965). — F: 199° (B.), 203—204° (KOOPAL, *R.* **34**, 149).

4-Brom-3-nitro-benzoylchlorid $C_7H_3O_3NClBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot COCl$ *(S. 407)*. Kp_{14}: 178° (MONTAGNE, *B.* **48**, 1031 Anm. 3).

4-Brom-3-nitro-benzamid $C_7H_5O_3N_2Br = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 407)*.

S. 407, Z. 26 v. o. statt „B. 23, 3438" lies „B. 23, 3448".

4-Brom-3-nitro-benzonitril $C_7H_2O_2N_2Br = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CN$ *(S. 407)*. *B.* Beim Eintragen von 4-Brom-benzonitril in Salpetersäure (D: 1,52) unter Eiskühlung (BORSCHE, STACKMANN, MAKAROFF-SEMLJANSKI, *B.* **49**, 2224). — Gibt mit wasserfreiem Natriumacetat in Gegenwart von käuflichem (wasserhaltigem) Acetamid bei 200° 3-Nitro-4-oxy-benzonitril

(B., *B.* **50**, 1354). Liefert mit heißer alkoholischer Kaliumäthylxanthogenat-Lösung 2.2'-Dinitro-4.4'-dicyan-diphenyldisulfid (B., St., M.-S., *B.* **49**, 2234). Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin und Natriumacetat in Alkohol erhält man eine Verbindung $C_{26}H_{16}ON_6$ (Nadeln; F: 168—169°) (B., St., M.-S., *B.* **49**, 2233).

5-Brom-3-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$ *(S. 407)*. *B.* Aus 5-Brom-3-nitro-benzaldehyd durch Oxydation mit Permanganat (Blanksma, *C.* **1912** II, 1965). — F: 162°.

Methylester $C_8H_6O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von diazotiertem 5-Nitro-3-amino-benzoesäuremethylester mit Kupferbromür und Schwefelsäure (Blanksma, *C.* **1914** I, 538). — Krystalle (aus Alkohol). F: 70°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, leicht in heißem Alkohol und Benzol.

Äthylester $C_9H_8O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Behandeln von diazotiertem 5-Nitro-3-amino-benzoesäureäthylester mit Kupferbromür und Schwefelsäure (Blanksma, *C.* **1914** I, 538). — F: 44°.

6-Brom-3-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$ *(S. 407)*. *B.* Aus 6-Brom-3-nitro-toluol durch Oxydation mit Permanganat (Blanksma, *C.* **1913** I, 393). — F: 181°.

4.5-Dibrom-3-nitro-benzoesäure $C_7H_3O_4NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4.5-Dibrom-3-nitro-benzaldehyd durch Oxydation mit Permanganat (Blanksma, *C.* **1912** II, 1965). — Krystalle. F: 183°. Wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol und siedendem Wasser.

4-Jod-2-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NI = O_2N \cdot C_6H_3I \cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandeln von diazotierter 2-Nitro-4-amino-benzoesäure mit Kaliumjodid und Schwefelsäure (Wheeler, Johns, *Am.* **44**, 448). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 192°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in siedendem Benzol, fast unlöslich in heißem Wasser. — Liefert bei der Reduktion mit Ferrosulfat in ammoniakalischer Lösung 4-Jod-2-amino-benzoesäure.

2-Jod-4-nitro-benzoesäure $C_7H_4O_4NI = O_2N \cdot C_6H_3I \cdot CO_2H$ *(S. 409)*. *B.* Durch Behandeln von diazotierter 4-Nitro-2-amino-benzoesäure mit Kaliumjodid und Schwefelsäure auf dem Wasserbad (Wheeler, Johns, *Am.* **44**, 445). — F: 143°. Schwer löslich in Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff und heißem Wasser. — Liefert bei der Reduktion mit Ferrosulfat in ammoniakalischer Lösung 2-Jod-4-amino-benzoesäure.

2.4-Dinitro-benzoesäure $C_7H_4O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$ *(S. 411)*. Monoklin prismatisch (Gossner, *Z. Kr.* **53**, 490; *Groth, Ch. Kr.* **4**, 482). D: 1,672 (Go.). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen zwischen 0° und 65°: Wightman, Jones, *Am.* **46**, 90; **48**, 341; der alkoh. Lösung bei 15°, 25° und 35°: Wightman, Wiesel, Jones, *Am. Soc.* **36**, 2252. Zur Dissoziation in alkoh. Lösung vgl. Rimbach, Horsters, *Ph. Ch.* **88**, 284. — Geschwindigkeit der Veresterung durch Alkohol bei 25°: Wightman, Wiesel, Jones, *Am. Soc.* **36**, 2255. Spaltet beim Kochen mit Anilin langsam CO_2 ab (v. Hemmelmayr, *M.* **34**, 379). — $NH_4C_7H_3O_6N_2$. Gelbstichiges amorphes Pulver. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln außer in Methanol; gibt beim Aufbewahren an der Luft Ammoniak ab; wird durch Wasser hydrolysiert (McMaster, Wright, *Am. Soc.* **40**, 686). — Natriumsalz. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen zwischen 0° und 65°: Wightman, Jones, *Am.* **46**, 67; **48**, 324.

1-Menthylester $C_{17}H_{22}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ *(S. 412)*. $[\alpha]_D$: —116,0° (in Pyridin; c = 5), —138,1° (in Benzol; c = 5); Rotationsdispersion von Lösungen: Kenyon, Pickard, *Soc.* **107**, 57.

4-Nitro-benzylester $C_{14}H_9O_8N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Durch Erwärmen von 2.4-dinitro-benzoesaurem Natrium mit 4-Nitro-benzylbromid in siedendem Alkohol (Reid, *Am. Soc.* **39**, 133). — F: 142°. Leicht löslich in Alkohol.

[2.4-Dinitro-benzoesäure]-anhydrid $C_{14}H_6O_{11}N_4 = [(O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO]_2O$. *B.* Beim Schmelzen von Oxalsäure-bis-[2.4-dinitro-benzoesäureanhydrid] (Adams, Wirth, French, *Am. Soc.* **40**, 428). — Krystallinisches Pulver (aus Benzol). F: 160°.

Oxalsäure-bis-[2.4-dinitro-benzoesäureanhydrid] $C_{16}H_6O_{14}N_4 = [(O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot O \cdot CO—]_2$. *B.* Beim Kochen von 2 Mol 2.4-Dinitro-benzoesäure mit 1,2 Mol Oxalylchlorid in Benzol (Adams, Wirth, French, *Am. Soc.* **40**, 424). — Gelbliches krystallinisches Pulver. Schmilzt bei 205—209° unter Zersetzung zu [2.4-Dinitro-benzoesäure]-anhydrid.

2.6-Dinitro-benzoesäure $C_7H_4O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$ *(S. 412)*. Rhombisch bipyramidal (Gossner, *Z. Kr.* **53**, 491; *Groth, Ch. Kr.* **4**, 483). Krystallographische Beschreibung: Steinmetz, *Z. Kr.* **54**, 497. D: 1,681 (Go.).

1-Menthylester $C_{17}H_{22}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ *(S. 413)*. $[\alpha]_D$: —184,1° (in Benzol; c = 5); Rotationsdispersion: KENYON, PICKARD, *Soc.* **107**, 57.

2.6-Dinitro-benzonitril $C_7H_3O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CN$ *(S. 413)*. *B.* Beim Kochen von 2.6-Dinitro-benzaldoxim mit Essigsäureanhydrid (REICH, *B.* **45**, 808). — Schwach bräunliche Nadeln (aus Alkohol). F: 145°[1]). — Wird durch 12-stdg. Kochen mit konz. Salzsäure kaum verändert.

3.4-Dinitro-benzoesäure $C_7H_4O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$ *(S. 413)*. Monoklin prismatisch (GOSSNER, *Z. Kr.* **53**, 492; *Groth, Ch. Kr.* **4**, 484). D: 1,674 (Go.).

3.5-Dinitro-benzoesäure $C_7H_4O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$ *(S. 413)*. Krystallographische Beschreibung: GOSSNER, *Z. Kr.* **53**, 492; STEINMETZ, *Z. Kr.* **54**, 496. D: 1,683 (G.). Die bei 25° gesättigte wäßrige Lösung ist 0,0064 n (KNOX, RICHARDS, *Soc.* **115**, 515). Löslichkeit in Salzsäure verschiedener Konzentration bei 25°: KN., R. Zustandsdiagramm der Gemische mit Wasser und Mischbarkeit der unterkühlten Säure mit Wasser: FLASCHNER, RANKIN, *M.* **31**, 46. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: KENDALL, *Soc.* **101**, 1295; *C.* **1914** I, 842; zwischen 0° und 65°: WIGHTMAN, JONES, *Am.* **46**, 91; **48**, 341. Elektrische Leitfähigkeit in absol. Alkohol: LLOYD, WIESEL, JONES, *Am. Soc.* **38**, 126. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: 1,57 × 10^{-3} (KE.), 1,4—1,6 × 10^{-3} (W., J.). Zur Dissoziation in Alkohol vgl. RIMBACH, HORSTERS, *Ph. Ch.* **88**, 284. — Spaltet beim Kochen mit Anilin sehr langsam CO_2 ab (v. HEMMELMAYR, *M.* **34**, 379). — $NH_4C_7H_3O_6N_2$. Gelbstichiges amorphes Pulver; löslich in Methanol, Alkohol, Benzol und Wasser, unlöslich in Äther; gibt beim Aufbewahren an feuchter Luft langsam Ammoniak ab (McMASTER, GODLOVE, *Am. Soc.* **37**, 2187). — Natriumsalz. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen zwischen 0° und 65°: WIGHTMAN, JONES, *Am.* **46**, 68; **48**, 324.

1-Menthylester $C_{17}H_{22}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ *(S. 414)*. $[\alpha]_D$: —80,4° (in Chloroform; c = 5); Rotationsdispersion: KENYON, PICKARD, *Soc.* **107**, 57.

3-Pentadecyl-brenzcatechin-bis-[3.5-dinitro-benzoat], Bis-[3.5-dinitro-benzoat] des Hydrourushiols $C_{35}H_{40}O_{12}N_4 = [(O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2]_2C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CH_3$. *B.* Aus Hydrourushiol (Ergw. Bd. VI, S. 456) und 3.5-Dinitro-benzoylchlorid in siedendem absolutem Äther (MAJIMA, NAKAMURA, *B.* **46**, 4083). — Krystalle (aus Alkohol). F: 93°. Leicht löslich in Benzol, unlöslich in Petroläther.

[3.5-Dinitro-benzoesäure]-anhydrid $C_{14}H_6O_{11}N_4 = [(O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO]_2O$. *B.* Beim Erhitzen von Oxalsäure-bis-[3.5-dinitro-benzoesäure-anhydrid] auf 175° (ADAMS, WIRTH, FRENCH, *Am. Soc.* **40**, 428). — Krystalle (aus Benzol). F: 109°.

Oxalsäure-bis-[3.5-dinitro-benzoesäure-anhydrid] $C_{16}H_6O_{14}N_4 = [(O_2N)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot O \cdot CO—]_2$. *B.* Beim Kochen von 2 Mol 3.5-Dinitro-benzoesäure mit 1,2 Mol Oxalylchlorid in Benzol (ADAMS, WIRTH, FRENCH, *Am. Soc.* **40**, 426). — Gelbliches krystallinisches Pulver. Zersetzt sich bei 175° zu [3.5-Dinitro-benzoesäure]-anhydrid.

2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäuremethylester $C_8H_5O_6N_2Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 416)*. *B.* Aus 3.5-Dinitro-salicylsäuremethylester beim Erwärmen mit p-Toluolsulfonsäurechlorid und Diäthylanilin (ULLMANN, SANÉ, *B.* **44**, 3737). — F: 88° (U., S.). — Gibt mit Hydrazinhydrat in Alkohol 5.7-Dinitro-indazolon (KENNER, *Soc.* **105**, 2732); mit Phenylhydrazin in Alkohol erhält man bei 15 Minuten langem Kochen 5.7-Dinitro-1(oder 2)-phenyl-indazolon und eine Verbindung $C_{19}H_{16}O_5N_6$ (gelbe Tafeln; F: 175°), bei kurzem Aufkochen 4.6-Dinitro-hydrazobenzol-carbonsäure-(2)-methylester (K.); beim Erhitzen mit Hydrazobenzol in Alkohol erhält man N.N'-Diphenyl-4.6.4'.6'-tetranitro-hydrazobenzol-dicarbonsäure-(2.2')-dimethylester (K.).

4-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäuremethylester $C_8H_5O_6N_2Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 416)*. *B.* Aus 3.5-Dinitro-4-oxy-benzoesäuremethylester beim Erwärmen mit p-Toluolsulfonsäurechlorid und Diäthylanilin (ULLMANN, SANÉ, *B.* **44**, 3737).

2.4-Dichlor-3.5-dinitro-benzoesäure $C_7H_2O_6N_2Cl_2 = (O_2N)_2C_6HCl_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.4-Dichlor-benzoesäure beim Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure (BORSCHE, BAHR, *A.* **402**, 91). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 210—211°.

2.3.4-Trinitro-benzoesäure $C_7H_3O_8N_3 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.3.4-Trinitrotoluol durch Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,52) im Rohr bei 150—210° oder mit Chromschwefelsäure bei 50—60° (GIUA, *R. A. L.* [5] **23** II, 486; *G.* **45** I, 348). — Prismen (aus Wasser oder Benzol). F: 202—203°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, löslich in Wasser und

[1]) Vgl. den stark abweichenden Schmelzpunkt im *Hptw.*

Benzol, schwer löslich in Chloroform, unlöslich in Petroläther. — Erhitzt man kleine Mengen über den Schmelzpunkt, so wird CO_2 abgespalten; beim Erhitzen größerer Mengen (ca. 1 g) tritt Explosion ein (G., *G.* **45** I, 354). 2.3.4-Trinitro-benzoesäure liefert mit methylalkoholischer Kalilauge 2.4-Dinitro-3-methoxy-benzoesäure, mit alkoh. Ammoniak 2.4-Dinitro-3-amino-benzoesäure (G.). — $AgC_7H_2O_8N_3$. Nadeln. Explodiert oberhalb 230°; färbt sich am Licht gelb (G.).

Äthylester $C_9H_7O_8N_3 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.3.4-Trinitro-benzoesäure beim Kochen mit alkoh. Schwefelsäure (Giua, *R. A. L.* [5] **23** II, 487; *G.* **45** I, 349). — Nadeln. F: 79—80°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol und Äther, schwer in Petroläther.

2.3.5-Trinitro-benzoesäure $C_7H_3O_8N_3 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.3.5-Trinitrotoluol durch Oxydation mit Chromschwefelsäure bei 50° (Koerner, Contardi, *R. A. L.* [5] **24** I, 893). — Blättchen mit 2 H_2O (aus Wasser), die an der Luft unter Abgabe des Krystallwassers verwittern. F: 82° (wasserhaltig), 171° (wasserfrei). — Liefert beim Kochen mit Wasser 3.5-Dinitro-salicylsäure, mit Methanol im Rohr bei 125° 3.5-Dinitro-2-methoxy-benzoesäure, mit alkoh. Ammoniak 3.5-Dinitro-2-amino-benzoesäure.

2.3.6-Trinitro-benzoesäure $C_7H_3O_8N_3 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.3.6-Trinitrotoluol bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure bei 60—80° (Koerner, Contardi, *R. A. L.* [5] **25** II, 348; *G.* **47** I, 238). — Nadeln mit 2 H_2O (aus Wasser). F: 55° (wasserhaltig), 160° (wasserfrei). — Gibt beim Erhitzen oberhalb 160° oder bei der Einw. von siedendem Wasser 1.2.4-Trinitro-benzol.

2.4.5-Trinitro-benzoesäure $C_7H_3O_8N_3 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.4.5-Trinitrotoluol durch Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,52) bei 150—160° oder mit Chromschwefelsäure bei 50—60° (Giua, *R. A. L.* [5] **23** II, 488; *G.* **45** I, 350). — Blätter (aus Wasser). F: 194,5° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in Benzol, sehr wenig löslich in Petroläther. — Liefert beim Erhitzen mit Magnesiumoxyd auf 200° 1.2.4-Trinitro-benzol (Giua, *G.* **45** I, 355). Bei der Einw. von methylalkoholischer Kalilauge erhält man 4.6-Dinitro-3-methoxy-benzoesäure, bei der Einw. von alkoh. Ammoniak 4.6-Dinitro-3-amino-benzoesäure (G.). Gibt mit Alkalien eine rotgelbe Färbung (G.). — $AgC_7H_2O_8N_3$. Gelbliches krystallinisches Pulver (aus Wasser). Explodiert beim Erhitzen (G.).

Methylester $C_8H_5O_8N_3 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4.5-Trinitro-benzoesäure beim Kochen mit methylalkoholischer Schwefelsäure (Giua, *R. A. L.* [5] **23** II, 488; *G.* **45** I, 350). — Krystalle (aus Methanol). F: 102°. Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln.

Äthylester $C_9H_7O_8N_3 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.4.5-Trinitro-benzoesäure beim Kochen mit alkoh. Schwefelsäure (Giua, *R. A. L.* [5] **23** II, 488; *G.* **45** I, 350). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 84°. Löslich in Aceton, Chloroform, Benzol und Äther, schwer löslich in Petroläther.

2.4.6-Trinitro-benzoesäure $C_7H_3O_8N_3 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot CO_2H$ *(S. 417)*. *B.* und *Darst.* Aus 2.4.6-Trinitro-toluol durch Oxydation mit Kaliumchlorat und starker Salpetersäure bei 90—120° (Lüttgen, D. R. P. 226225; *C.* **1910** II, 1174; *Frdl.* **10**, 167). Zur Darstellung aus 2.4.6-Trinitro-toluol durch Oxydation mit Chromschwefelsäure vgl. Organic Syntheses **2** [New York 1922], S. 95. — Elektrische Leitfähigkeit in absolutem und verdünntem Alkohol: Braune, *Ph. Ch.* **85**, 198; Goldschmidt, *Z. El. Ch.* **20**, 473; *Ph. Ch.* **91**, 64. Über Beschleunigung der Diazoessigester-Zersetzung durch 2.4.6-Trinitro-benzoesäure vgl. Bredig, *Z. El. Ch.* **18**, 536; Braune, *Ph. Ch.* **85**, 179. — Natriumsalz. Elektrische Leitfähigkeit in Alkohol: Goldschmidt, *Z. El. Ch.* **20**, 476; *Ph. Ch.* **91**, 64. — $Cu(C_7H_2O_8N_3)_2 + 2H_2O$. Hellblaue Krystalle; schwer löslich in Wasser; wird durch siedendes Wasser zersetzt; die wasserfreie Substanz nimmt bis zu 10 Mol NH_3 auf (Ephraim, *B.* **51**, 659).

3.4.5-Trinitro-benzoesäure $C_7H_3O_8N_3 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.4.5-Trinitrotoluol durch Oxydation mit Chromschwefelsäure bei 60° (Koerner, Contardi, *R. A. L.* [5] **23** II, 467). — Grünlichgelbe Nadeln mit 1 Mol $(C_2H_5)_2O$ (aus Äther). F: 168° (Zers.). — Beim Kochen mit Wasser erhält man 3.5-Dinitro-4-oxy-benzoesäure, beim Erhitzen mit absol. Methanol auf 110° 3.5-Dinitro-4-methoxy-benzoesäure, mit überschüssigem Ammoniak 3.5-Dinitro-4-amino-benzoesäure.

g) Azido-Derivate.

2-Azido-benzoesäure $C_7H_5O_2N_3 = N_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 418)*. *B.* Durch Hydrolyse von 2-Azido-benzonitril mit alkoh. Kalilauge (Forster, Judd, *Soc.* **97**, 263). — F: 146° (Zers.).

2-Azido-benzonitril $C_7H_4N_4 = N_3 \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Aus diazotiertem 2-Amino-benzonitril und Natriumazid (FORSTER, JUDD, *Soc.* **97**, 262). — Lichtempfindliche gelbliche Blätter (aus Petroläther). Sintert bei 51°; F: 58°. Löslich in Alkohol, Chloroform, Essigester und Aceton, schwer löslich in heißem Petroläther.

4-Azido-benzoesäure $C_7H_5O_2N_3 = N_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 418)*. Gibt bei der Reduktion mit $SnCl_2$ und HCl in feuchtem Äther ein zersetzliches Triazen (DIMROTH, PFISTER, *B.* **43**, 2763).

4-Azido-benzoesäureäthylester $C_9H_9O_2N_3 = N_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Krystalle. F: 18°; Kp_{10}: 150°; flüchtig mit Wasserdampf (DIMROTH, PFISTER, *B.* **43**, 2763). — Gibt bei der Reduktion mit $SnCl_2$ und HCl in feuchtem Äther 4-Carbäthoxy-phenyl-triazen.

4-Azido-benzonitril $C_7H_4N_4 = N_3 \cdot C_6H_4 \cdot CN$ *(S. 419)*. *B.* Aus dem Benzoat des 4-Azido-benzaldoxims beim Aufbewahren in Pyridin und Wasser oder beim Behandeln der 4-Azido-benzaldoxime mit p-Toluolsulfonsäurechlorid in Pyridin (FORSTER, JUDD, *Soc.* **97**, 259). — Nadeln (aus Alkohol). F: 70° (RUPE, v. MAJEWSKI, *B.* **33**, 3406), 71° (F., J.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (R., v. M.).

Schwefelanaloga der Benzoesäure und deren Derivate.

Monothiobenzoesäure, Thiobenzoesäure $C_7H_6OS = C_6H_5 \cdot CO \cdot SH$ bezw. $C_6H_5 \cdot CS \cdot OH$ *(S. 419)*. Zur Konstitution der Thiobenzoesäure und ihrer Salze vgl. HANTZSCH, SCHARF, *B.* **46**, 3584. — *B.* Neben anderen Verbindungen beim Kochen von Dibenzyldisulfid mit Natriumäthylat-Lösung (FROMM, FORSTER, *A.* **394**, 338). Das Silbersalz entsteht durch Einw. von Silbernitrat auf Thiobenzoesäure-S-triphenylmethylester in alkoh. Lösung (VORLÄNDER, MITTAG, *B.* **46**, 3457). — Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Wasser, Alkohol und Äther: H., SCH., *B.* **46**, 3584. — {Thiobenzoesäure reagiert mit Alkoholen .... (WHEELER, *Am. Soc.* **23**, 446, 449}; vgl. REID, *Am.* **43**, 494). Das Kaliumsalz gibt mit 1.3-Dibrom-2-aminoanthrachinon 4-Brom-2-phenyl-6.7-phthalyl-benzthiazol (Syst. No. 4298) (ULLMANN, D. R. P. 254743; *C.* **1913** I, 356; *Frdl.* **11**, 634). — KC_7H_5OS. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: H., SCH., *B.* **46**, 3584. — AgC_7H_5OS. Vgl. dazu V., M. — $Hg(C_7H_5OS)_2$. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: H., SCH.

Thiobenzoesäure-O-methylester $C_8H_8OS = C_6H_5 \cdot CS \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Thiokohlensäure-O-methylester-chlorid und Phenylmagnesiumbromid (DELÉPINE, *C. r.* **153**, 281; *Bl.* [4] **9**, 904). — Enthält noch ca. 5% Diphenyl. Hellgelbe Flüssigkeit. Kp_{10}: 110—112°. Unlöslich in Wasser. — Raucht an der Luft. Zeigt Oxydationsleuchten.

Thiobenzoesäure-S-methylester $C_8H_8OS = C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot CH_3$ *(S. 420)*. *B.* Aus Thiobenzoesäure und Dimethylsulfat in nahezu neutraler Lösung (PRATT, REID, *Am. Soc.* **37**, 1937). Bildung aus Benzoesäure und Methylmercaptan s. u. — Schwach grünliche Flüssigkeit, bräunt sich beim Aufbewahren. Kp_{25}: 134°; D_{25}^{25}: 1,1381 (P., R.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Äther: HANTZSCH, SCHARF, *B.* **46**, 3584. — Gleichgewicht der Reaktion $C_6H_5 \cdot CO_2H + CH_3 \cdot SH \rightleftharpoons C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot CH_3 + H_2O$ bei 220° und 243°: P., R., *Am. Soc.* **37**, 1942.

Thiobenzoesäure-S-äthylester $C_9H_{10}OS = C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot C_2H_5$ *(S. 420)*. Kp_{763}: 252° bis 253° (korr.); D_{25}^{25}: 1,0971 (REID, *Am.* **43**, 493). Kp_{31}: 146°; D_{25}^{25}: 1,0977 (PRATT, REID, *Am. Soc.* **37**, 1937). — Über das Gleichgewicht der Reaktion $C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot C_2H_5 + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5 \cdot CO_2H + C_2H_5 \cdot SH$ bei 243° vgl. R., *Am.* **43**, 500; P., R., *Am. Soc.* **37**, 1943.

Thiobenzoesäure-S-propylester $C_{10}H_{12}OS = C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 421)*. Kp_{13}: 144°; D_{25}^{25}: 1,0724 (PRATT, REID, *Am. Soc.* **37**, 1937). — Gleichgewicht der Reaktion $C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot C_3H_7 + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5 \cdot CO_2H + C_3H_7 \cdot SH$ bei 200°: P., R., *Am. Soc.* **37**, 1945.

Thiobenzoesäure-S-butylester $C_{11}H_{14}OS = C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus thiobenzoesaurem Kalium und Butylbromid (KIMBALL, REID, *Am. Soc.* **38**, 2758). — Schwach rötliche Flüssigkeit. Kp_{22}: 160°. D_{25}^{25}: 1,0514. — Gleichgewicht der Reaktion $C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot C_4H_9 + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5 \cdot CO_2H + C_4H_9 \cdot SH$ bei 200°: K., R., *Am. Soc.* **38**, 2760.

Thiobenzoesäure-S-sek.-butylester $C_{11}H_{14}OS = C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus thiobenzoesaurem Kalium und sek.-Butylbromid (KIMBALL, REID, *Am. Soc.* **38**, 2758). — Kp_{23}: 151°. D_{25}^{25}: 1,0488. — Gleichgewicht der Reaktion $C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot C_4H_9 + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5 \cdot CO_2H + C_4H_9 \cdot SH$ bei 200°: K., R., *Am. Soc.* **38**, 2760.

Thiobenzoesäure-S-isobutylester $C_{11}H_{14}OS = C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus thiobenzoesaurem Kalium und Isobutylbromid (KIMBALL, REID, *Am. Soc.* **38**, 2758). — Kp_{20}: 150°. D_{25}^{25}: 1,0457. — Gleichgewicht der Reaktion $C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot C_4H_9 + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5 \cdot CO_2H + C_4H_9 \cdot SH$ bei 200°: K., R., *Am. Soc.* **38**, 2760.

Thiobenzoesäure-S-tert.-butylester $C_{11}H_{14}OS = C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus thiobenzoesaurem Kalium und tert.-Butylbromid (KIMBALL, REID, *Am. Soc.* **38**, 2758).

— Kp_{23}: 110°. D_4^{20}: 1,0468. — Gleichgewicht der Reaktion $C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot C_4H_9 + H_2O \rightleftarrows C_6H_5 \cdot CO_2H + C_4H_9 \cdot SH$ bei 200°: K., R., *Am. Soc.* **38**, 2760.

Thiobenzoesäure-S-benzylester $C_{14}H_{12}OS = C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ *(S. 422)*. *B.* Aus Thiobenzoesäure und Benzylchlorid in alkoholisch-alkalischer Lösung (Fromm, Forster, *A.* **394**, 339, 340). — Liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig Dibenzyldisulfoxyd, Toluol-ω-sulfonsäure, Benzoesäure und etwas Benzaldehyd (Smythe, *Soc.* **101**, 2061).

3-Benzoylmercapto-phenanthren $C_{21}H_{14}OS = C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot C_{14}H_9$. *B.* Aus 3-Mercapto-phenanthren (Ergw. Bd. VI, S. 340) und Benzoylchlorid bei 150—160° (Field, *Soc.* **107**, 1217). — Nadeln. F: 115°. Im Vakuum destillierbar.

Thiobenzoesäure-S-triphenylmethylester $C_{26}H_{20}OS = C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot C(C_6H_5)_3$ *(S. 422)*. *B.* Aus Triphenylthiocarbinol (Ergw. Bd. VI, S. 352) und Benzoylchlorid in Pyridin (Vorländer, Mittag, *B.* **46**, 3457). — Nadeln (aus Alkohol). F: 185°. — Wird in alkoh. Lösung durch Silbernitrat in Triphenylcarbinol und thiobenzoesaures Silber gespalten.

3-Benzoyloxy-1-benzoylmercapto-benzol, Monothioresorcin-O,S-dibenzoat $C_{20}H_{14}O_3S = C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Monothioresorcin und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (Zincke, Ebel, *B.* **47**, 928). — Blättchen (aus Alkohol). F: 78°. Leicht löslich in Äther und heißem Alkohol.

3-(Carbäthoxy-oxy)-1-benzoylmercapto-benzol, S-Benzoat des Monothioresorcin-O-carbonsäureäthylesters $C_{16}H_{14}O_4S = C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Monothioresorcin-O-carbonsäureäthylester und Benzoylchlorid in sodaalkalischer Lösung (Zincke, Ebel, *B.* **47**, 927). — Nadeln (aus Benzin). F: 60—61°.

4-(Carbäthoxy-oxy)-1-benzoylmercapto-benzol, S-Benzoat des Monothiohydrochinon-O-carbonsäureäthylesters $C_{16}H_{14}O_4S = C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Monothiohydrochinon-O-carbonsäureäthylester und Benzoylchlorid in sodaalkalischer Lösung (Zincke, Ebel, *B.* **47**, 1104). — Krystalle (aus Benzol). F: 167—168°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol.

4-Benzoyloxy-3-benzoylmercapto-toluol $C_{21}H_{16}O_3S = C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Oxy-3-mercapto-toluol und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (Zincke, Arnold, *B.* **50**, 121). — Nadeln (aus Alkohol). F: 86°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol.

5-Brom-4-benzoyloxy-3-benzoylmercapto-toluol $C_{21}H_{15}O_3BrS = C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot C_6H_2Br(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 5-Brom-4-oxy-3-mercapto-toluol und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (Zincke, Kempf, *B.* **44**, 420). — Nadeln (aus Benzin). F: 93—94°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwerer in Benzin.

Thiobenzoesäure-S-methoxymethylester $C_9H_{10}O_2S = C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Methoxymethylmercaptan (Ergw. Bd. I, S. 320) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin (de Lattre, *C.* **1912** II, 1192). — Öl. Kp_{15}: 146°. D_4^{20}: 1,2171; $D_{4^\circ}^{20^\circ}$: 1,2007. $n_D^{20^\circ}$: 1,5760.

γ-Oxy-γ-benzoylmercapto-α,γ-diphenyl-α-propylen, S-Benzoat des Benzalacetophenonhydrosulfids $C_{22}H_{18}O_2S = C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzalacetophenonhydrosulfid (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 264) und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (Fromm, *A.* **394**, 302). — Nadeln (aus Alkohol). F: 125°. — Wird durch Jod nicht oxydiert.

[β,β-Bis-benzoylmercapto-vinyl]-phenyl-keton $C_{23}H_{16}O_3S_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot S)_2C{:}CH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus [β,β-Dimercapto-vinyl]-phenyl-keton (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 373) nach Schotten-Baumann (Kelber, *B.* **43**, 1257). — Hellgelbe Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 113—114°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Essigester, schwer löslich in Petroläther. — Liefert beim Eintauchen in ein auf 210° erhitztes Bad oder bei kurzem Aufkochen mit Acetophenon oder Äthylbenzoat die Verbindung $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH{:}C\langle^{S}_{S}\rangle C{:}CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2769) (K., Schwarz, *B.* **45**, 142).

[β,β-Bis-benzoylmercapto-vinyl]-p-tolyl-keton $C_{24}H_{18}O_3S_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot S)_2C{:}CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus [β,β-Dimercapto-vinyl]-p-tolyl-keton (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 376) nach Schotten-Baumann (Kelber, Schwarz, *B.* **44**, 1695). — Hellgelbe Krystalle (aus Essigester + Petroläther). F: 125°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther.

1-Benzoylmercapto-anthrachinon $C_{21}H_{12}O_3S = C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot C_6H_2(CO)_2C_6H_4$. *B.* Aus Anthrachinonyl-(1)-mercaptan und Benzoylchlorid in siedendem Nitrobenzol (Seer, Weitzenböck, *M.* **31**, 377) oder in alkal. Lösung (Gattermann, *A.* **393**, 139). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 207° (G.), 208° (S., W.). Leicht löslich in Nitrobenzol, sehr wenig in Eisessig (S., W.).

2-Benzoylmercapto-anthrachinon $C_{21}H_{12}O_3S = C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 180° (GATTERMANN, *A.* **393**, 152).

Äthylxanthogensäure-benzoesäure-anhydrid $C_{10}H_{10}O_3S_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzoylchlorid und äthylxanthogensaurem Kalium in CS_2 bei 40° (RICHTER, *B.* **49**, 1028). — Goldgelbe, fast geruchlose Flüssigkeit.

Thiobenzoesäureamid, Thiobenzamid $C_7H_7NS = C_6H_5 \cdot CS \cdot NH_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot C(SH):NH$ *(S. 424)*. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Wasser: HANTZSCH, SCHARF, *B.* **46**, 3584. Elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Ammoniak: KRAUS, BRAY, *Am. Soc.* **35**, 1343. — Liefert beim Kochen mit Pyridin Benzonitril (RAFFO, ROSSI, *G.* **44** I, 107). Gibt mit Benzonitril bei Gegenwart von Chlorwasserstoff in Äther N-Thiobenzoyl-benzamidin (MATSUI, *C.* **1911** I, 982; vgl. RIVIER, SCHNEIDER, *Helv.* **3**, 119; ISHIKAWA, *C.* **1925** II, 2206; **1928** I, 1763).

Verbindung $C_{21}H_{17}N_3S_2$(?) *(S. 425)*. Ist als 3.5-Diphenyl-1.2.4-thiodiazol (Dibenzenylazosulfim) erkannt worden (ISHIKAWA, *C.* **1928** I, 1763).

N-Thiobenzoyl-benzamidin („Benziminoisothiobenzamid", „Benziminosulfid") $C_{14}H_{12}N_2S = C_6H_5 \cdot CS \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen[1]). *B.* Aus Thiobenzamid und Benzonitril in Äther beim Einleiten von Chlorwasserstoff (MATSUI, *C.* **1911** I, 982). — Hellrote Nadeln (aus Benzol + Petroläther), dunkelrote Nadeln (aus Alkohol oder Äther). F: 71°. Gibt mit Säuren orangefarbene, mit Alkalien gelbe Lösungen; wird aus den alkal. Lösungen durch CO_2 gefällt. — Gibt bei der Oxydation mit Brom oder Salpetersäure 3.5-Diphenyl-1.2.4-thiodiazol (Dibenzenylazosulfim, Syst. No. 4496). Gibt eine orangefarbene Acetylverbindung. — $C_{14}H_{12}N_2S + 2HCl$. Orangefarbene Nadeln. F: 110—111°. — Pikrat $C_{14}H_{12}N_2S + C_6H_3O_7N_3 + C_2H_5 \cdot OH$. Hellrote Platten (aus Alkohol). Wird bei 80° alkoholfrei und amorph und schmilzt dann bei 114°.

3-Nitro-thiobenzoesäure $C_7H_5O_3NS = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot SH$ bezw. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot OH$ *(S. 427)*. Gibt mit 1.3-Dibrom-2-amino-anthrachinon 4-Brom-2-[3-nitro-phenyl]-6.7-phthalylbenzthiazol (Syst. No. 4298) (ULLMANN, D. R. P. 254743; *C.* **1913** I, 356; *Frdl.* **11**, 634).

Dithiobenzoesäure, Benzolcarbithiosäure $C_7H_6S_2 = C_6H_5 \cdot CS \cdot SH$ *(S. 427)*. *B.* [Durch Einw. von Schwefelkohlenstoff auf Phenylmagnesiumbromid .... (HOUBEN, *B.* **39**, 3224); vgl. HOU., SCHULTZE, *B.* **44**, 3230). [Durch Behandeln von Benzaldehyd mit Wasserstoffpersulfid .... (BLOCH, HÖHN, D. R. P. 214888; *C.* **1909** II, 1780); HÖHN, BLOCH, *J. pr.* [2] **82**, 486, 493). Neben anderen Verbindungen beim Kochen von Dibenzyldisulfid mit alkoh. Natronlauge (FROMM, FORSTER, *A.* **394**, 339). — $Pb(C_7H_5S_2)_2$. Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe, die beim Erwärmen über Rotbraun in Braun übergeht (Hö., B., *J. pr.* [2] **82**, 490).

Dithiobenzoesäuremethylester $C_8H_8S_2 = C_6H_5 \cdot CS_2 \cdot CH_3$ *(S. 428)*. Rote Flüssigkeit von eigentümlichem, unangenehmem Geruch. Kp: 275—280° (teilweise Zers.); Kp_{22}: 154° bis 157° (HÖHN, BLOCH, *J. pr.* [2] **82**, 493); Kp_{12}: 141—142° (HOUBEN, SCHULTZE, *B.* **44**, 3230). Schwerer als Wasser (Hö., B.). Ziemlich schwer flüchtig mit Wasserdampf (Hö., B.; HOU., SCH.). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (Hö., B.). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine trübe gelbe Lösung (Hö., B.). — Nimmt an der Luft Sauerstoff auf (Hö., B.). Gegen wäßr. Kalilauge beständig; wird von alkoh. Kalilauge verseift (Hö., B.).

Dithiobenzoesäureäthylester $C_9H_{10}S_2 = C_6H_5 \cdot CS_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 428)*. Vgl. dazu HÖHN, BLOCH, *J. pr.* [2] **82**, 494.

Dithiobenzoesäurebenzylester $C_{14}H_{12}S_2 = C_6H_5 \cdot CS_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dithiobenzoesäure und Benzylchlorid in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (FROMM, FORSTER, *A.* **394**, 340). — Prismen (aus Alkohol). F: 55°.

2. Carbonsäuren $C_8H_8O_2$.

1. ***Phenylessigsäure*** $C_8H_8O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 431)*.

V. Im Nachlauf des japanischen Pfefferminzöls als Ester des Hexen-(3)-ols-(1) (WALBAUM, *J. pr.* [2] **96**, 248). — *B.* Das Natriumsalz entsteht durch Einw. von trocknem Kohlendioxyd auf Natriumbenzyl (Syst. No. 2357) (SCHLENK, HOLTZ, *B.* **50**, 271). Bei der Einw. von Benzopersäure auf Phenylacetylen in Äther (PRILESHAJEW, *Ж.* **42**, 1417; *C.* **1911** I, 1281). Phenylessigsäure entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von Acetophenon mit farblosem Schwefelammonium und etwas Wasser auf 215° (WILLGERODT, SCHOLTZ,

[1]) Diese Konstitution, die sich auch aus dem Verhalten bei der Oxydation ergibt, ist der Verbindung nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] von RIVIER, SCHNEIDER (*Helv.* **3**, 119) und ISHIKAWA (*C.* **1925** II, 2206; **1928** I, 1763) zuerteilt worden.

J. pr. [2] **81**, 384). Aus Diazoacetophenon beim Erwärmen mit einer Lösung von Silberoxyd in Natriumthiosulfat-Lösung auf 50—60° (WOLFF, *A.* **394**, 43). Bei der Einw. von Magnesium auf Phenylbromessigsäureäthylester und Verseifung des entstandenen Phenylessigsäureäthylesters (SALKIND, BASKOW, *Ж.* **46**, 477; *C.* **1914** II, 1268). Aus β-Phenäthylamin sowie aus β-Phenyl-äthylalkohol in der künstlich durchbluteten Kaninchenleber (GUGGENHEIM, LÖFFLER, *Bio. Z.* **72**, 333). Über die Bildung aus β-Phenyl-äthylalkohol und aus β-Benzoyl-propionsäure im Organismus vgl. THIERFELDER, SCHEMPP, *C.* **1917** II, 238. — Bei der *Darst.* aus Benzylcyanid benutzt man vorteilhaft ein Gemisch von 2 Vol. konz. Schwefelsäure und 3 Vol. Wasser (Organic Syntheses **2** [New York 1922], S. 63).

F: 76,9° (BLOCK, *Ph. Ch.* **78**, 397), 77—78° (WOLFF, *A.* **394**, 43; PRZEWALSKI, *Ж.* **49**, 568; *C.* **1923** III, 664), 77,5—78° (AUWERS, ROTH, *A.* **373**, 245). Kp: 265° (SABATIER, MAILHE, *C. r.* **158**, 987); Kp_{751}: 262—263° (P.). D_4^{17}: 1,091; D_4^{20}: 1,043 (DUNSTAN, HILDITCH, THOLE, *Soc.* **103**, 140). Dichte der festen Substanz zwischen 11° und 37° sowie der flüssigen Substanz zwischen 65° und 90°: B., *Ph. Ch.* **78**, 409. Volumenänderung beim Schmelzen: B. Viscosität bei 77° (0,0354) und 130° (0,0140 g/cmsec): D., H., TH. Ultraviolettes Absorptionsspektrum der unverdünnten Substanz: BALY, TRYHORN, *Soc.* **107**, 1065. Fluorescenz unter der Einw. von Kathodenstrahlen und ultraviolettem Licht: GOLDSTEIN, *C.* **1911** II, 342; *Phys. Z.* **12**, 619. Lichtabsorption und Fluorescenz der Lösungen s. unten. — Die bei 25° gesättigte wäßrige Lösung ist 0,131 n (KNOX, RICHARDS, *Soc.* **115**, 514). Löslichkeit in Salzsäure von verschiedener Konzentration: K., R. Löslichkeit in Chloroform (4,422), Tetrachlorkohlenstoff (1,842), Acetylentetrachlorid (4,513), Pentachloräthan (3,252), Trichloräthylen (3,299) und Tetrachloräthylen (1,558 Mol in 1 Liter Lösung) bei 25°: HERZ, RATHMANN, *Z. El. Ch.* **19**, 888. Kryoskopisches Verhalten in Benzol: PFEIFFER, *B.* **47**, 1596. Thermische Analyse des Systems mit Schwefelsäure s. unten. Thermische Analyse der binären Systeme mit Chloressigsäure, Dichloressigsäure, Trichloressigsäure: KENDALL, *Am. Soc.* **36**, 1729; mit Pikrinsäure: K., *Am. Soc.* **38**, 1321; mit Benzoesäure: K., *Am. Soc.* **36**, 1730; mit Dimethylpyron: K., *Am. Soc.* **36**, 1233. Ebullioskopisches Verhalten in Wasser und Benzol: PEDDLE, TURNER, *Soc.* **99**, 690; in Benzol: PFEIFFER. Dampfdruck benzolischer Lösungen bei 75°: INNES, *Soc.* **113**, 432. Dichte und Brechungsvermögen eines Gemisches von Phenylessigsäure mit Molybdänsäure und Wasser: RIMBACH, WINTGEN, *Ph. Ch.* **74**, 248. Ultraviolettes Absorptionsspektrum der Lösungen in Alkohol: LEY, v. ENGELHARDT, *Ph. Ch.* **74**, 57; HEWITT, POPE, WILLETT, *Soc.* **101**, 1773; PURVIS, *Soc.* **107**, 968; in alkoh. Natriumäthylat-Lösung: L., v. E.; in Natronlauge: H., P., W.; in Wasser und Natronlauge: WRIGHT, *Soc.* **103**, 529. Fluorescenzspektrum in Alkohol und alkoh. Natriumäthylat-Lösung: L., v. E. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen zwischen 0° und 35°: WHITE, JONES, *Am.* **44**, 168; zwischen 35° und 65°: SPRINGER, JONES, *Am.* **48**, 422. Leitfähigkeit alkoh. Lösungen: LLOYD, WIESEL, JONES, *Am. Soc.* **38**, 124. Dissoziationskonstante k zwischen 0° ($5,4 \times 10^{-5}$) und 65° ($4,2 \times 10^{-5}$): S., J., *Am.* **48**, 445; bei 25°: $6,0 \times 10^{-5}$ (ROTH, REYER, s. LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH, Physik.-chem. Tabellen 5. Aufl. [Berlin 1923], S. 1146). Geschwindigkeit der Verseifung von Methylacetat durch Gemische aus Phenylessigsäure, MoO_3 und Wasser: WINTGEN, *Z. anorg. Ch.* **74**, 287.

Bei der Spaltung des Ozonids der Phenylessigsäure wurde von RUPE, ISELIN (*B.* **49**, 40) Ameisensäure nachgewiesen. Phenylessigsäure gibt in ammoniakalischer Lösung mit Wasserstoffperoxyd Benzaldehyd und andere Produkte (DAKIN, *Am.* **44**, 47). Wird durch $KMnO_4$ in Wasser bei 35—37°, schneller in Kalilauge bei 100° zu Benzoylameisensäure und Benzoesäure oxydiert (PRZEWALSKI, *Ж.* **49**, 568; *C.* **1923** III, 664). Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in wäßr. Aceton Benzoesäure als Hauptprodukt (v. AUWERS, TREPPMANN, *B.* **48**, 1219). Bei der Elektrolyse in 75%iger Schwefelsäure bei 70° an einer Bleikathode entstehen geringe Mengen Phenylessigsäure-β-phenäthylester (MARIE, MARQUIS, BIRCKENSTOCK, *Bl.* [4] **25**, 513). Beim Hydrieren von Phenylessigsäureestern in Gegenwart von Nickel bei 180° bilden sich quantitativ die entsprechenden Cyclohexylessigsäureester (SABATIER, MURAT, *C. r.* **156**, 424). Phenylessigsäure wird durch Jod und Salpetersäure in siedendem Eisessig in 4-Jod-phenylessigsäure übergeführt (DATTA, CHATTERJEE, *Am. Soc.* **41**, 295). Gibt mit konz. Schwefelsäure bei 80—95° 2- und 4-Sulfo-phenylessigsäure (HAUSMANN, D. R. P. 289 028; *C.* **1916** I, 194; *Frdl.* **12**, 251). Dibenzylketon entsteht beim Leiten von Phenylessigsäure-Dampf über Thordioxyd oder Zirkondioxyd bei 430—470° (SENDERENS, *C. r.* **150**, 704, 1337; *Bl.* [4] **7**, 648, 654; *A. ch.* [8] **28**, 317), über Thordioxyd bei 400° (SABATIER, MURAT, *C. r.* **155**, 385; *A. ch.* [9] **4**, 286), über Ferrooxyd oder Ferrioxyd bei 430—490° (MAILHE, *C. r.* **157**, 220; vgl. SA., MU., *C. r.* **156**, 1953) oder über Manganoxyd bei 400—450° (SA., MAILHE, *C. r.* **158**, 832; SA., MU., *A. ch.* [9] **4**, 286). Zur Bildung von Ketonen $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R$ beim Leiten der Dämpfe von Phenylessigsäure und der Säure $R \cdot CO_2H$ über erhitzte Metalloxyde vgl. SENDERENS; MAILHE, *C. r.* **157**, 220; *Bl.* [4] **15**, 324; SA., MAILHE; PICKARD, KENYON, *Soc.* **105**, 1124. Beim Leiten von Phenylessigsäure mit Ameisensäure über Titandioxyd bei 300° (SA., MAILHE, *C. r.* **154**, 563) oder über Manganoxyd bei 300—360° (SA., MAILHE, *C. r.* **158**, 987) erhält man Phenylacetaldehyd. Kinetik der Veresterung von Phenyl-

essigsäure in Methanol bei Gegenwart von Chlorwasserstoff, Pikrinsäure und Trichlorbuttersäure: GOLDSCHMIDT, THUESEN, *Ph. Ch.* **81**, 39; bei Gegenwart von Chlorwasserstoff und Menthon: TUBANDT, *A.* **377**, 310; bei Gegenwart von Chlorwasserstoff: SUDBOROUGH, TURNER, *Soc.* **101**, 238. Kinetik der Veresterung in Alkohol bei Gegenwart von Trichlorbuttersäure und Anilintrichlorbutyrat: G., *Ph. Ch.* **70**, 634, 637; von Wasser und Chlorwasserstoff: LAPWORTH, PARTINGTON, *Soc.* **97**, 29; von Chlorwasserstoff, 5-Sulfo-salicylsäure und Menthon: TUB. Kinetik der Veresterung in Isobutylalkohol bei Gegenwart von Chlorwasserstoff und Menthon: TUB. Phenylessigsäure liefert mit Benzophenon bei der Belichtung in benzolischer Lösung *β*-Oxy-*α.β.β*-triphenyl-propionsäure (PATERNÒ, CHIEFFI, *G.* **40** II, 323). Über das Gleichgewicht $2C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2Na + (CH_3 \cdot CO)_2O \rightleftharpoons (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO)_2O + 2CH_3 \cdot CO_2Na$ bei 130° vgl. BAKUNIN, FISCEMAN, *G.* **46** I, 87. Phenylessigsäure liefert beim Erhitzen mit Naphthalsäureanhydrid und wasserfreiem Kaliumacetat auf 220—230° 2-Phenyl-perinaphthindandion-(1.3) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 442) (CESARIS, *G.* **42** II, 461). Gibt mit Benzoylisocyanat N-Benzoyl-phenacetamid, mit Benzoylisothiocyanat symm. Diphenyldiacetamid (JOHNSON, CHERNOFF, *Am. Soc.* **33**, 518). Gibt mit 2 Mol Benzolsulfamid bei 220° das Benzolsulfonat des Phenacetamidins (Syst. No. 1520) (ROUILLER, *Am.* **47**, 492). Beim Erhitzen mit Isatin und wasserfreiem Natriumacetat auf 200—220° bildet sich 2-Oxy-3-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) (BORSCHE, JACOBS, *B.* **47**, 354; vgl. GYSAE, *B.* **26**, 2484; HÜBNER, *B.* **41**, 483).

Phenylessigsäure wird im Harn von Hühnern als Bis-phenacetyl-ornithin (S. 176) (TOTANI, *H.* **68**, 76), im Harn des Affen (Macacus rhesus) als Phenacetursäure (SHERWIN, *J. biol. Chem.* **31**, 308), im Harn des Menschen als Phenacetyl-d-glutamin bezw. dessen Verbindung mit Harnstoff (THIERFELDER, SH., *B.* **47**, 2631; SH., M. WOLF, W. WOLF, *J. biol. Chem.* **37**, 114) ausgeschieden. — Physiologische Wirkung von Phenylessigsäure: SHERWIN, KENNARD, *J. biol. Chem.* **40**, 260.

Phenylessigsäure färbt sich mit Ferrichlorid wie Benzoesäure (MÖRNER, *H.* **95**, 292). Nachweis als p-Nitro-benzylester (F: 65°): LYMAN, REID, *Am. Soc.* **39**, 703.

$C_8H_8O_2 + H_2SO_4$. Durch thermische Analyse nachgewiesen. F: 62° (KENDALL, CARPENTER, *Am. Soc.* **36**, 2503).

$NH_4C_8H_7O_2$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Aceton (McMASTER, *Am. Soc.* **36**, 1924). — Natriumsalz. Lösungsvermögen wäßr. Lösungen für organische Stoffe: NEUBERG, *Bio. Z.* **76**, 161. Absorptionsspektrum der Lösungen s. S. 172. — Das Kaliumsalz tritt nach VORLÄNDER (*B.* **43**, 3128) in zwei festen Formen auf. — Rubidiumsalz. Die Schmelze ist krystallinisch-flüssig (V.). — Caesiumsalz. Die Schmelze ist krystallinisch-flüssig (V.). — $La(C_8H_7O_2)_3 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (JANTSCH, GRÜNKRAUT, *Z. anorg. Ch.* **79**, 314). Schwer löslich in Wasser. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen: J., G. — $Y(C_8H_7O_2)_3 + H_2O$. Unlöslich in Wasser (PRATT, JAMES, *Am. Soc.* **33**, 1331).

Funktionelle Derive der Phenylessigsäure.

Phenylessigsäure-methylester $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 434)*. *B.* Bei monatelanger Einw. von Benzopersäure, der von der Darstellung her geringe Mengen Methanol anhaften, auf Phenylacetylen in Äther (PRILESHAJEW, ЖК. **42**, 1416; *C.* **1911** I, 1281). Geschwindigkeit der Bildung aus Phenylessigsäure s. dort. Bei der Einw. von Natriummethylat auf Phenylessigsäureäthylester in siedendem Methanol (KOMNENOS, *M.* **32**, 86). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Benzylcyanid in wasserhaltigem Methanol (RISING, STIEGLITZ, *Am. Soc.* **40**, 725). — Kp: 215° (K.); Kp_{754}: 214—216°; Kp_{50}: 131—132° (P.). D^{18}: 1,050 (K.); D_4^0: 1,0808; D_{15}^{25}: 1,0633 (P.). n_D^{15}: 1,5091 (P.).

Phenylessigsäure-äthylester $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 434)*. *B.* Kinetik der Bildung aus Phenylessigsäure s. dort. Bildung aus Phenylessigsäure und Alkohol in Gegenwart von Salzsäure: BODROUX, *C. r.* **157**, 940; in Gegenwart von Aluminiumsulfat und Kaliumbisulfat: SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* **152**, 1856; *A. ch.* [9] **18**, 167. — *Darst.* Durch Aufkochen von 0,5 Mol Phenylessigsäure mit 1 Mol Alkohol und 1,5—2 cm³ konz. Schwefelsäure; Ausbeute 88% der Theorie (S., A.). Durch längeres Kochen von 450 g Benzylcyanid mit 750 g Alkohol und 750 g konz. Schwefelsäure; Ausbeute 85% der Theorie (Organic Syntheses **2** [New York 1922], S. 27). — D_4^{25}: 1,029; Viscosität: 0,0239 g/cm sec (DUNSTAN, HILDITCH, THOLE, *Soc.* **103**, 140). Absorptionsspektrum der unverdünnten Substanz: BALY, TRYHORN, *Soc.* **107**, 1063. — Beim Eintropfen der alkoh. Lösung in eine Lösung von Natriumammonium in flüssigem Ammoniak bei —50° bis —60° entsteht die Natriumverbindung des *β*-Phenyläthylalkohols (CHABLAY, *C. r.* **156**, 1022; *A. ch.* [9] **8**, 217). Liefert mit Ammoniak beim Leiten über ThO_2 bei 450—460° bezw. 480—490° Benzylcyanid (MAILHE, *C. r.* **166**, 38; *Bl.* [4] **23**, 237; *A. ch.* [9] **13**, 220). Wird beim Kochen mit einer methylalkoh. Natriummethylat-Lösung größtenteils in Phenylessigsäuremethylester übergeführt (KOMNENOS, *M.* **32**, 85). Gibt mit Jod und Natriumäthylat in Äther die Diäthylester der beiden *α.α'*-Diphenyl-bernsteinsäuren (WREN, STILL, *Soc.* **107**, 446); bei der Einw. von Jod und Natriumäthylat in Alkohol + Äther erhielt KOMNENOS (*A.* **375**, 255) nur meso-*α.α'*-Diphenyl-bernsteinsäure.

diäthylester; mit Jod und Natriummethylat in Methanol + Äther entsteht meso(?)-*a.a'*-Diphenyl-bernsteinsäure-dimethylester (K).

Phenylessigsäureester des dl-Methyl-n-hexyl-carbinols $C_{16}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Octanol-(2) und Phenylessigsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure unterhalb 100° (SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* **156**, 1621; *A. ch.* [9] **18**, 158). — Kp_{35}: 195°. D_4^{15}: 0,9503.

Phenylessigsäureester des Hexen-(3)-ols-(1) $C_{14}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *V.* Im Nachlauf des japanischen Pfefferminzöls (WALBAUM, *J. pr.* [2] **96**, 248). — *B.* Aus Phenylessigsäurechlorid und Hexen-(3)-ol-(1) bei Gegenwart von Pyridin in Benzol (W.). — Riecht zwiebel- und krautartig. Kp_{760}: 299°; Kp_4: 135—136°. D^{15}: 1,000. n_D^{20}: 1,4981.

Phenylessigsäure-cyclohexylester $C_{14}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{11}$. *B.* Aus Cyclohexanol und Phenylessigsäure in Gegenwart von Schwefelsäure bei ca. 100° (SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* **155**, 1255; *A. ch.* [9] **18**, 185). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{25}: 180,5°. D_4^{15}: 1,0535. n_D^{15}: 1,518. — Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck teilweise in Cyclohexen und Phenylessigsäure.

Phenylessigsäureester des 1-Methyl-cyclohexanols-(2) $C_{15}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanol-(2) und Phenylessigsäure in Gegenwart von Schwefelsäure bei ca. 100° (SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* **155**, 1255; *A. ch.* [9] **18**, 185). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{25}: 186°. D_4^{15}: 1,0374. n_D^{15}: 1,512. — Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck.

Phenylessigsäureester des inakt. 1-Methyl-cyclohexanols-(3) $C_{15}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. *B.* Aus inakt. 1-Methyl-cyclohexanol-(3) und Phenylessigsäure in Gegenwart von Schwefelsäure bei ca. 100° (SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* **155**, 1255; *A. ch.* [9] **18**, 185). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{25}: 188°. D_4^{15}: 1,0323. n_D^{15}: 1,510. — Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck.

Phenylessigsäureester des 1-Methyl-cyclohexanols-(4) $C_{15}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanol-(4) und Phenylessigsäure in Gegenwart von Schwefelsäure bei ca. 100° (SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* **155**, 1255; *A. ch.* [9] **18**, 185). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{25}: 188,5°. D_4^{15}: 1,0316. n_D^{15}: 1,509. — Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck.

Phenylessigsäure-l-menthylester $C_{18}H_{26}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ *(S. 435)*. Kp_{10}: 192—197° (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1749); Kp_{25}: 205,5° (SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* **155**, 1255; *A. ch.* [9] **18**, 187). Dampfspannungskurve: SCHUMACHER, *C.* **1913** II, 597. D_4^{17}: 0,9887 (S., A.); D_4^{20}: 1,002; D_4^{100}: 0,940 (C., D.); Dichte D_4^t zwischen 20° (1,002) und 180° (0,878): KENYON, PICKARD, *Soc.* **107**, 47. n_D^{15}: 1,503 (S., A.). $[\alpha]_D^{20}$: —68,70°; $[\alpha]_D^{25}$: —65,56° (C., D.). $[\alpha]_D^{20}$: —69,60° (TSCHUGAJEW, GLININ, *B.* **45**, 2761); $[\alpha]_D$: —69,93° (RUPE, *A.* **409**, 341); α_D (l = 10 cm) zwischen 21° (—68,22°) und 173° (—54,52°): K., P.; Drehung der unverdünnten Substanz für andere Wellenlängen, Drehungsvermögen der Lösung in Benzol: K., P.; TSCH., G.; R.

Phenylessigsäure-myrtenylester $C_{18}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_7H_7(CH_3)_2$. $[\alpha]_D^{20}$: +25,68° (RUPE, *A.* **409**, 345). Rotationsdispersion: R.

Phenylessigsäure-[p-nitro-benzylester] $C_{15}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus phenylessigsaurem Natrium und p-Nitro-benzylbromid in siedendem 63%igem Alkohol (LYMAN, REID, *Am. Soc.* **39**, 703). — Krystalle (aus 63%igem Alkohol). F: 65°.

Phenylessigsäure-β-phenäthylester $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ *(S. 435)*. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von Phenylessigsäure in 75%iger Schwefelsäure an einer Bleikathode (MARIE, MARQUIS, BIRCKENSTOCK, *Bl.* [4] **25**, 513). — Kp_{25}: 210°.

Äthylenglykol-monophenylacetat $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus je 1 Mol Phenylessigsäure und Glykol beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure oder aus (nicht näher beschriebenem) Phenylessigsäure-β-chloräthylester beim Erhitzen mit Natriumacetat und Wasser (BAYER & Co., D. R. P. 248255; *C.* **1912** II, 298; *Frdl.* **11**, 1180). — Kp_{25}: 185—190°.

Phenylessigsäureanhydrid $C_{16}H_{14}O_3 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO)_2O$ *(S. 435)*. *B.* Beim Erwärmen von Phenylessigsäure mit Phosphorpentoxyd in Chloroform (BAKUNIN, FISCHMAN, *G.* **46** I, 86). Aus Phenylessigsäurechlorid und phenylessigsaurem Blei in Äther bei 100° (RUPE, FIEDLER, *J. pr.* [2] **84**, 814). — Krystalle (aus Benzol oder Petroläther). F: 72° (B., F.). — Verhalten beim Erhitzen mit aromatischen Aldehyden: B., F., *G.* **46** I, 93. Über das Gleichgewicht $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO)_2O + 2\,CH_3 \cdot CO_2Na \rightleftharpoons 2\,C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2Na + (CH_3 \cdot CO)_2O$ vgl. B., F.

Trimethyl-[β-phenacetoxy-isopropyl]-ammoniumhydroxyd, Phenylessigsäureester des α-Methyl-cholins $C_{14}H_{23}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ [1]). *B.* Das Chlorid entsteht aus dem Chlorid des α-Methyl-cholins und Phenacetylchlorid bei 100° (MENGE, *J. biol. Chem.* **13**, 101). — Wird durch heißes Wasser gespalten. — $C_{14}H_{22}O_2N \cdot Cl + AuCl_3$. Öl. — $2C_{14}H_{22}O_2N \cdot Cl + PtCl_4$. Gelb. Zersetzt sich bei ca. 229—247°. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Trimethyl-[γ-phenacetoxy-propyl]-ammoniumhydroxyd, Phenylessigsäureester des γ-Homocholins $C_{14}H_{23}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ [1]). *B.* Das Chlorid entsteht aus dem Chlorid des γ-Homocholins und Phenacetylchlorid bei 100° (MENGE, *J. biol. Chem.* **13**, 105). — $C_{14}H_{22}O_2N \cdot Cl + \frac{1}{2}AuCl_3$. Blaßgelbe Krystalle (aus Wasser). F: 129° bis 131° (korr.). Löslich in Alkohol. — $2C_{14}H_{22}O_2N \cdot Cl + PtCl_4$. Prismen (aus Wasser). F: 193° bis 194° (korr.) (Zers.). Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in heißem Wasser.

Trimethyl-[β-phenacetoxy-propyl]-ammoniumhydroxyd, Phenylessigsäureester des β-Homocholins $C_{14}H_{23}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ [1]). *B.* Das Chlorid entsteht aus dem Chlorid des β-Homocholins und Phenacetylchlorid bei 100° (MENGE, *J. biol. Chem.* **13**, 102). — $C_{14}H_{22}O_2N \cdot Cl + AuCl_3$. Blaßgelbe Krystalle. Sintert und schmilzt zwischen 60° und 85°. — $2C_{14}H_{22}O_2N \cdot Cl + PtCl_4$. Krystalle (aus Wasser). F: 216—217° (korr.).

Phenylessigsäurefluorid, Phenacetylfluorid $C_8H_7OF = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COF$. *B.* Bei der Destillation von phenylessigsaurem Natrium mit $1^1/_2$ Mol Kaliumfluorsulfonat (TRAUBE, KRAHMER, *B.* **52**, 1296). — Kp_{17}: 88—89°.

Phenylessigsäurechlorid, Phenacetylchlorid $C_8H_7OCl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COCl$ *(S. 436)*. Gibt mit Diazomethan in Äther Chlormethyl-benzyl-keton (CLIBBENS, NIERENSTEIN, *Soc.* **107**, 1492). Bei der Einw. von Triäthylamin oder Tripropylamin in Schwefelkohlenstoff unter Feuchtigkeitsausschluß entsteht γ.α'-Dioxo-β.β'-diphenyl-α-benzyl-dihydropyran (Syst. No. 2488) (WEDEKIND, *A.* **378**, 275).

Phenylessigsäureamid, Phenylacetamid, Phenacetamid $C_8H_9ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 437)*. *B.* Beim Erhitzen von Acetophenon mit farblosem Schwefelammonium und etwas Wasser auf 215° (WILLGERODT, SCHOLTZ, *J. pr.* [2] **81**, 384). Aus Diazoacetophenon durch Einw. von ammoniakalischer Silberlösung bei 40—50° (WOLFF, *A.* **394**, 43). — Phenacetamid ist enantiotrop dimorph (SCHAUM, SCHAELING, KLAUSING, *A.* **411**, 193). F: 157° (MELDRUM, TURNER, *Soc.* **97**, 1607). D_4^{100}: 1,0179; D_4^{70}: 1,0105; D_4^{100}: 1,0029; Oberflächenspannung zwischen 160° (33,7 dyn/cm) und 180° (32,05 dyn/cm): T., MERRY, *Soc.* **97**, 2076. Ebullioskopisches Verhalten in Wasser: MELDRUM, T., *Soc.* **97**, 1808; in Alkohol, Aceton und Chloroform: M., T., *Soc.* **97**, 1608. — Gibt beim Erhitzen mit Graphit auf 250—260° geringe Mengen Benzylcyanid (BOEHNER, ANDREWS, *Am. Soc.* **38**, 2504). Liefert mit 0,5 Mol Oxalylchlorid in siedendem Benzol N.N'-Bis-phenacetyl-harnstoff (FIGEE, *R.* **34**, 297).

N-Benzoyl-phenacetamid, N-Phenacetyl-benzamid $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 438)*. Das Präparat von COLBY, DODGE (*Am.* **13**, 6) war ein Gemisch (JOHNSON, CHERNOFF, *Am. Soc.* **33**, 518). — *B.* Aus Benzoylisocyanat und Phenylessigsäure (J., CH.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 129—130°.

Symm. Diphenyl-diacetamid $C_{16}H_{15}O_2N = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO)_2NH$ *(S. 438)*. *B.* Beim Erhitzen von Phenylessigsäure mit Benzonitril und etwas Acetanhydrid auf 200—260° oder mit Benzoylisothiocyanat auf 104—110° (JOHNSON, CHERNOFF, *Am. Soc.* **33**, 519). Aus Benzylcyanid und Benzoesäure bei 240—260° (J., CH., *Am. Soc.* **33**, 520).

N.N'-Bis-phenacetyl-harnstoff $C_{17}H_{16}O_3N_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH)_2CO$. *B.* Aus Oxalylchlorid und 2 Mol Phenylacetamid in siedendem Benzol (FIGEE, *R.* **34**, 297). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 114—116°.

Phenacetaminoessigsäure, Phenacetylglycin, Phenacetursäure $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 439)*. *B.* Findet sich im Harn von Hunden nach Injektion von Methyl-β-phenäthyl-keton oder Methyl-[δ-phenyl-butyl]-keton (HERMANNS, *H.* **85**, 239) oder nach Verfütterung der Natriumsalze von γ-Oxy-γ-phenyl-buttersäure, δ-Benzyl-lävulinsäure und δ-Benzal-lävulinsäure (KNOOP, OESER, *H.* **89**, 146). Im Harn von Affen (Macacus rhesus) nach Verfütterung von Phenylessigsäure (SHERWIN, *J. biol. Chem.* **31**, 308). — Zur Bestimmung im Harn neben Hippursäure vgl. STEENBOCK, *J. biol. Chem.* **11**, 208.

---

[1]) Zur Konstitution dieser Verbindung vgl. indessen nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] KARRER, *Helv.* **5**, 470; MAJOR, CLINE, *Am. Soc.* **54**, 242.

Phenacetursäure-amid $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 440)*. *B.* Aus 2-Benzyl-imidazolon-(4) (Syst. No. 3568) durch Kochen mit Wasser (FINGER, ZEH, *J. pr.* [2] **82**, 53). — Blättchen (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 176—177°. Unlöslich in absol. Alkohol und Äther. — Wird durch verd. Salzsäure in Phenylessigsäure, Glykokoll und NH_3 gespalten. Wird durch salpetrige Säure nicht verseift.

Phenacetaminobernsteinsäure, Phenacetylasparaginsäure $C_{12}H_{12}O_5N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Phenacetylchlorid und Asparaginsäure in sodaalkalischer Lösung (THIERFELDER, SHERWIN, *B.* **47**, 2633). — Krystalle (aus Wasser).

Phenacetylasparagin $C_{12}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Phenacetylchlorid und Asparagin in schwach-alkal. Lösung (SHIPLE, SHERWIN, *J. biol. Chem.* **53**, 472; vgl. THIERFELDER, SHERWIN, *B.* **47**, 2633). — Krystalle (aus Wasser). F: 180° bis 181° (SH., SH.).

Phenacetaminoglutarsäure, Phenacetyl-d-glutaminsäure $C_{13}H_{16}O_5N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Schütteln von d-Glutaminsäure in Natriumbicarbonat-Lösung mit Phenacetylchlorid (THIERFELDER, SHERWIN, *B.* **47**, 2633; *H.* **94**, 6). Durch Verseifen von Phenacetyl-d-glutamin mit siedendem Barytwasser (TH., SH., *B.* **47**, 2632; *H.* **94**, 5). — Nadeln (aus Wasser). F: 123°. $[\alpha]_D^{18}$: —19,1° (in Wasser; p = 3—10). Bleibt im Organismus unverändert. — $Ba(C_{13}H_{14}O_5N)_2$. Amorph. Optisches Drehungsvermögen in wäßr. Lösung: TH., SH. — Brucinsalz $C_{13}H_{16}O_5N + 2C_{23}H_{26}O_4N_2$. Krystalle (aus Wasser). *a*: —1,37° (2,7%ige Lösung in 30%igem Alkohol; l = 20 cm?).

Phenacetyl-d-glutamin $C_{13}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus d-Glutamin in Natriumbicarbonat-Lösung und Phenylacetylchlorid beim Schütteln (THIERFELDER, SHERWIN, *H.* **94**, 4). Findet sich neben „Phenacetylglutaminharnstoff" (s. u.) im Harn von Menschen, denen Phenylessigsäure eingegeben wurde (TH., SH., *B.* **47**, 2631; SH., WOLF, WOLF, *J. biol. Chem.* **37**, 114). — Krystalle (aus Essigester). Beginnt bei etwa 100° sich zu verändern (TH., SH., *B.* **47**, 2632). $[\alpha]_D^{18}$: —18,1° (in Wasser; p = 2,4); $[\alpha]_D^{18}$: —18,4° (in Wasser; p = 3,4) (TH., SH., *H.* **94**, 3). Gibt beim Kochen mit Barytwasser das Bariumsalz der Phenacetyl-d-glutaminsäure (TH., SH., *B.* **47**, 2632; *H.* **94**, 5). Wird beim Kochen mit 10%iger Schwefelsäure in Phenylessigsäure und d-Glutaminsäure gespalten (TH., SH., *B.* **47**, 2633). — $Ba(C_{13}H_{15}O_4N_2)_2$. Nadeln. *a*: +0,25° (in 15%iger wäßriger Lösung; l = 20 cm?) (TH., SH., *H.* **94**, 3). — „Phenacetyl-d-glutaminharnstoff" $C_{13}H_{19}O_4N_3 + H_2N \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* s. oben. Krystalle. Beginnt bei etwa 100° sich zu verändern (TH., SH., *B.* **47**, 2632). In Essigester leichter löslich als Phenacetylglutamin. $[\alpha]_D^{18}$: —14,0° (in Wasser; p = 3,3); $[\alpha]_D^{17}$: —14,3° (in Wasser; p = 3,0) (TH., SH., *H.* **94**, 5).

Bis-phenacetyl-ornithin, „Phenacetornithursäure" $C_{21}H_{24}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Findet sich im Harn von Hühnern nach Eingabe von Phenylessigsäure (TOTANI, *H.* **68**, 76). — Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 139—139,5° (unkorr.) (T.; vgl. dagegen SCHEMPP, *H.* **117**, 43). Schwer löslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol; leicht löslich in verd. Alkalien (T.). Die alkoh. Lösung ist rechtsdrehend (T.; vgl. dagegen SCHEMPP). — Beim Kochen mit Salzsäure bilden sich Phenylessigsäure und Ornithin (T.). — $Ca(C_{21}H_{23}O_4N_2)_2$. Prismen (T.).

Phenacetiminoäthyläther $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$ *(S. 440)*. Gibt bei mehrwöchiger Einw. von Wasser bei Zimmertemperatur phenylessigsaures Phenacetamidin (RULE, *Soc.* **113**, 11), bei der Einw. von salpetriger Säure salpetrigsaures Phenacetamidin und Phenylessigsäureäthylester (BERNTON, *C.* **1919** III, 328). Liefert mit Glycinäthylester bei Zimmertemperatur zwei isomere 2-Benzyl-imidazolone (Syst. No. 3568) (FINGER, ZEH, *J. pr.* [2] **82**, 51).

Phenylessigsäurenitril, Phenacetonitril, Benzylcyanid $C_8H_7N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$ *(S. 441)*. *B.* Beim Leiten von Phenylessigsäure-äthylester mit Ammoniak über Thoriumdioxyd bei 450—490° (MAILHE, *C. r.* **166**, 38; *Bl.* [4] **23**, 237; *A. ch.* [9] **13**, 220). In geringer Ausbeute beim Erhitzen von Phenylacetamid mit Graphit auf 250—300° (BOEHNER, ANDREWS, *Am. Soc.* **38**, 2504). In 20%iger Ausbeute beim Erhitzen von N.N'-Dibenzyl-thioharnstoff in Paraffinöl mit Eisenpulver auf 280° (BAYER & Co., D. R. P. 259363; *C.* **1913** I, 1741; *Frdl.* **11**, 204). In 25%iger Ausbeute bei der Destillation von phenylessigsaurem Blei mit Bleirhodanid (VAN EPPS, REID, *Am. Soc.* **38**, 2125). — Darstellung aus Benzylchlorid und Natriumcyanid: Organic Syntheses **2** [New York 1922], S. 9.

F: —26,5° (WALDEN, *Ph. Ch.* **78**, 261). Kp_{12}: 85° (W., *Ph. Ch.* **78**, 275); Kp_{20}: 118—119° (W., *Ph. Ch.* **70**, 575). D^{18}: 1,0181 (DAWSON, *Soc.* **97**, 1046); $D_4^{15,5}$: 1,032; $D_4^{21,5}$: 1,015; D_4^{31}: 0,992 (W., *Ph. Ch.* **70**, 575). D_4^{20}: 1,0157; D_4^{25}: 1,0076; D_4^{40}: 0,9939; D_4^{50}: 0,9792 (TURNER, MERRY, *Soc.* **97**, 2075). Viscosität bei 25°: 0,0197 g/cmsec (DUNSTAN, HILDITCH, THOLE, *Soc.* **103**, 140). Oberflächenspannung zwischen 20° (41,4 dyn/cm) und 60° (36,75 dyn/cm): T., M.; vgl. auch MORGAN, OWEN, *Am. Soc.* **33**, 1717. n_C^{17}: 1,5198; n_D^{17}: 1,5243; n_β^{17}: 1,5355 (COTTON,

MOUTON, *A. ch.* [8] **28**, 214). Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes: PURVIS, *Soc.* **107**, 505; des flüssigen Benzylcyanids: BALY, TRYHORN, *Soc.* **107**, 1066; der neutralen und alkal. Lösung in Alkohol: HEWITT, POPE, WILLETT, *Soc.* **101**, 1773. Fluorescenz der alkoh. Lösung: LEY, v. ENGELHARDT, *Ph. Ch.* **74**, 56. Dielektr.-Konst. bei 1,3°: 19,95; bei 21,5°: 18,23; bei 51°: 16,80 (WALDEN, *Ph. Ch.* **70**, 575). Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **7**, 50; *A. ch.* [8] **19**, 67. Magnetische Doppelbrechung: C., M. Leitfähigkeit von Tetramethylammoniumjodid (WA., *C.* **1913** II, 331) und Tetrapropylammoniumjodid in Benzylcyanid bei 25°: WA., *Ph. Ch.* **78**, 275; von Tetraäthylammoniumjodid in Benzylcyanid bei tiefen Temperaturen: WA., *Ph. Ch.* **73**, 266; bei 20—60° unter 1—3000 kg/cm² Druck: SCHMIDT, *Ph. Ch.* **75**, 317.

Benzylcyanid wird beim Überleiten mit Wasserstoff über erhitztes Nickel zu Äthylbenzol, β-Phenäthylamin und Di-β-phenäthyl-amin reduziert (MAILHE, *Bl.* [4] **23**, 237; *A. ch.* [9] **13**, 220). Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entstehen außer β-Phenäthylamin Toluol, Methylamin, Ammoniak und Natriumcyanid (BLOCH, *J. Soc. chem. Ind.* **38** T [1919], 119; vgl. DECKER, BECKER, *B.* **45**, 2405). Bei Einw. von ca. 1 Mol Brom bei Zimmertemperatur in Gegenwart von Jod in Äther und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser bilden sich Phenylbromacetamid und Phenylbromacetonitril (OPOLSKI, WEINBAUM, *B.* **47**, 1561). Gibt in äther. Lösung mit 1 Mol Natriumamid eine Mononatrium-Verbindung, mit 2 Mol Natriumamid eine Dinatrium-Verbindung (BODROUX, TABOURY, *C. r.* **150**, 531, 1242; *Bl.* [4] **7**, 666, 732). Die Mononatrium-Verbindung liefert mit Alkyljodiden oder -bromiden die entsprechenden Alkyl-phenyl-essigsäurenitrile, die Dinatrium-Verbindung analog die entsprechenden Dialkyl-phenyl-essigsäurenitrile (B., T.; vgl. auch HALLER, BAUER, *C. r.* **155**, 1582; *A. ch.* [9] **9**, 9). Benzylcyanid gibt bei aufeinanderfolgender Einw. von je 1 Mol Natriumäthylat und Cyclohexanon in alkoh. Lösung Cyclohexyliden-phenylessigsäurenitril; reagiert analog mit 1-Methyl-cyclohexanon-(4) (HARDING, HAWORTH, *Soc.* **97**, 497; vgl. BIRCH, KON, *Soc.* **123**, 2442; MCRAE, MANSKE, *Soc.* **1928**, 485). Bei Einw. von Benzaldehyd auf die Mononatrium-Verbindung in Äther erhält man α-Phenylzimtsäurenitril und Benzoesäure (B., T., *Bl.* [4] **7**, 735); analog wirken Anisaldehyd und Piperonal ein (BODROUX, *C. r.* **153**, 350; *Bl.* [4] **11**, 336). Mit Benzophenon bildet sich bei dieser Reaktion α,β-Diphenyl-zimtsäurenitril; analog reagieren 4-Methylbenzophenon und Phenyl-α-naphthyl-keton (BODROUX, *C. r.* **152**, 1596). Bei der Belichtung eines Benzylcyanid-Benzophenon-Gemisches entstehen Benzpinakon, ein Gemisch der beiden α,α'-Diphenyl-bernsteinsäuredinitrile und eine bei 158—167° schmelzende Substanz (PATERNÒ, *G.* **44** I, 255). Die Mononatrium-Verbindung liefert mit Ameisensäureester in Äther α-Formyl-benzylcyanid (Bo., *C. r.* **151**, 235; *Bl.* [4] **7**, 849); über analoge Reaktionen vgl. auch Bo., *C. r.* **151**, 1358; *Bl.* [4] **9**, 651; KAUFMANN, DÄNDLIKER, BURKHARDT, *B.* **46**, 2933. Mit Diäthyloxalat gibt die Mononatrium-Verbindung Phenyl-cyan-brenztraubensäure-äthylester und α,α'-Diphenyl-ketipinsäure-dinitril (Syst. No. 1360), mit Bernsteinsäurediäthylester β,ε-Dioxo-α,ζ-diphenyl-hexan-α,ζ-dicarbonsäure-dinitril (Bo., *Bl.* [4] **9**, 654). Die Mononatrium-Verbindung bildet mit Acetanhydrid oder Acetylchlorid eine sehr geringe Menge α-Acetyl-benzylcyanid; mit Benzoylchlorid entsteht in hoher Ausbeute ms-Cyan-desoxybenzoin (Bo., *C. r.* **152**, 1594; *Bl.* [4] **9**, 726). Benzylcyanid liefert mit Benzalanilin in alkoh. Lösung α-Phenyl-zimtsäurenitril (MAYER, *Bl.* [4] **19**, 428). Liefert mit Phenylmagnesiumbromid Desoxybenzoin (TRÖGER, BECK, *J. pr.* [2] **87**, 305).

S. 442, Z. 11 v. o. statt „228" lies „242".

S. 442, Z. 17 v. u. statt „Syst. No. 942" lies „S. 692".

$C_8H_7N + BBr_3$. *B.* Aus den Komponenten in Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff (JOHNSON, *J. phys. Chem.* **16**, 25).

Phenylessigsäure-amidin, Phenacetamidin $C_8H_{10}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ *(S. 445).* *B.* Das Benzolsulfonat (Syst. No. 1520) entsteht aus Phenylessigsäure und 2 Mol Benzolsulfamid bei 220° (ROUILLER, *Am.* **47**, 492). Aus Phenacetiminoäthyläther entsteht bei mehrwöchigem Aufbewahren in Wasser bezw. bei der Einw. von salpetriger Säure in Äther das Phenylacetat (RULE, *Soc.* **113**, 11) bezw. das Nitrit des Phenacetamidins (BERNTON, *Ark. Kem. Min.* **7**, No. 13, S. 15; *C.* **1919** III, 328). — $C_8H_{10}N_2 + HNO_2$. F: 147° (B.). Unlöslich in Benzol, Aceton und Chloroform, löslich in Methanol und Alkohol. — $C_8H_{10}N_2 + HNO_3$. F: 166—167° (B.). — $C_8H_{10}N_2 + CH_2 \cdot CO_2H$. F: 194° (B.). — **Phenylessigsaures Salz** $C_8H_{10}N_2 + C_8H_8O_2$. Nadeln (aus Essigester + Benzol). F: 227—230° (Zers.) (RULE, *Soc.* **113**, 11). Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol und Äther. Wird durch siedendes Wasser, rascher durch Alkalilauge zersetzt.

Phenylessigsäureester des gewöhnlichen d-Carvoxims $C_{18}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot N:C_6H_6(CH_3) \cdot C(:CH_2) \cdot CH_2$. *B.* Aus Phenylacetylchlorid und gewöhnlichem d-Carvoxim (GOLDSCHMIDT, FREUND, *Ph. Ch.* **14**, 403; RUPE, *A.* **395**, 139). — Nicht rein dargestellt. Gelbliches Öl. Drehungsvermögen: G., F.; R.

Phenacethydroxamsäure, N-Phenacetyl-hydroxylamin $C_8H_9O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(OH):N \cdot OH$ *(S. 446)*. *B.* Aus Phenylessigsäureäthylester und Hydroxylamin in Alkohol bei Zimmertemperatur (JONES, *Am.* **48**, 6). — F: 142° (RUPE, FIEDLER, *J. pr.* [2] **84**, 815), 145—145,5° (geringe Zersetzung) (J.). Löslich in Essigester, wenig löslich in Ligroin (J.).

Phenacethydroxamsäure-acetat, O-Acetyl-N-phenacetyl-hydroxylamin $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(OH):N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 446)*. Tafeln (aus Essigester). F: 148—149° (JONES, *Am.* **48**, 10). Schwer löslich in siedendem Äther, fast unlöslich in Wasser und Ligroin. — Das Kaliumsalz verpufft beim Erhitzen.

Phenacethydroxamsäure-propionat, O-Propionyl-N-phenacetyl-hydroxylamin $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(OH):N \cdot O \cdot CO \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenacethydroxamsäure und Propionsäureanhydrid (JONES, *Am.* **48**, 11). — F: 138° bis 139°.

Phenacethydroxamsäure-butyrat, O-Butyryl-N-phenacetyl-hydroxylamin $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(OH):N \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenacethydroxamsäure und Buttersäureanhydrid (JONES, *Am.* **48**, 11). — F: 113—114°.

Phenacethydroxamsäure-isobutyrat, O-Isobutyryl-N-phenacetyl-hydroxylamin $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(OH):N \cdot O \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Phenacethydroxamsäure und Isobuttersäureanhydrid (JONES, *Am.* **48**, 11). — F: 111—112°.

Phenacethydroxamsäure-benzoat, O-Benzoyl-N-phenacetyl-hydroxylamin $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(OH):N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenacethydroxamsäure beim Erhitzen mit Benzoesäureanhydrid auf 120° oder bei der Einw. von Benzoylchlorid in alkal. Lösung (JONES, *Am.* **48**, 7). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Beginnt bei 118° zu erweichen und schmilzt bei 120,5—121,5°. Zersetzt sich bei weiterem Erhitzen. Leicht löslich in warmem Alkohol, schwer in Äther, fast unlöslich in Wasser und Ligroin. — $NaC_{15}H_{12}O_3N$. Ist bei Zimmertemperatur beständig. Entwickelt beim Erwärmen Benzylisocyanat. — $KC_{15}H_{12}O_3N$. Krystalle. Ist bei 0° einige Zeit haltbar; zersetzt sich bei Zimmertemperatur plötzlich unter Bildung von Kaliumbenzoat und Benzylisocyanat; beim Kochen der wäßr. Lösung entsteht N.N'-Dibenzyl-harnstoff. — Silbersalz. Verpufft bei kurzem Erwärmen auf 70°.

1-Phenacetyl-semicarbazid $C_9H_{11}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Phenylessigsäureanhydrid oder Phenylessigsäurechlorid beim Erwärmen mit Semicarbazid (RUPE, FIEDLER, *J. pr.* [2] **84**, 815). In geringer Ausbeute beim Erwärmen einer wäßr. Lösung von Phenacethydroxamsäure und Semicarbazidhydrochlorid (R., F.). — Nadeln (aus Wasser). F: 167—168°. Leicht löslich in Alkohol; löslich in verd. Natronlauge, unlöslich in Ammoniak.

Substitutionsprodukte der Phenylessigsäure.

2-Chlor-phenylessigsäure $C_8H_7O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 447)*. *B.* Aus 2-Phenyl-4-[2-chlor-benzal]-oxazolon-(5) (Syst. No. 4284) durch Kochen mit Natronlauge und nachfolgende Behandlung mit Wasserstoffperoxyd (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **95**, 61). — F: 92°.

4-Chlor-phenylessigsäure $C_8H_7O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 448)*. *B.* In geringer Menge bei der Oxydation von γ-Chlor-*a.e*-bis-[4-chlor-phenyl]-*a.γ*-pentadien mit $KMnO_4$ in Aceton (STRAUS, *A.* **393**, 317). Aus 2-Phenyl-4-[4-chlor-benzal]-oxazolon-(5) (Syst. No. 4284) durch Kochen mit Natronlauge und nachfolgende Behandlung mit Wasserstoffperoxyd (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **95**, 60). — Zur *Darst.* aus 4-Nitro-phenylessigsäure vgl. FRIEDMANN, MAASE, *Bio. Z.* **27**, 107. — F: 104—105° (MAU.), 105—106° (F., M.; ST.), 106° (CURTIUS, *J. pr.* [2] **89**, 527).

Äthylester $C_{10}H_{11}O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 448)*. Kp_{749}: 253—254° (CURTIUS, *J. pr.* [2] **89**, 527).

Chlorid $C_8H_6OCl_2 = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Aus 4-Chlor-phenylessigsäure und Phosphorpentachlorid in Chloroform (FRIEDMANN, MAASE, *Bio. Z.* **27**, 108). — Gelbliches Öl. Kp_{14}: 120°.

4-Chlor-phenacetaminoessigsäure, 4-Chlor-phenacetursäure $C_{10}H_{10}O_3NCl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Findet sich im Harn von Hunden, die mit 4-Chlor-phenylbrenztraubensäure oder 4-Chlor-phenylalanin gefüttert wurden (FRIEDMANN, MAASE, *Bio. Z.* **27**, 110, 112). — *Darst.* Aus 4-Chlor-phenylessigsäurechlorid und Glykokoll in 1n-Natronlauge (F., M., *Bio. Z.* **27**, 108). — Blättchen (aus Wasser). F: 165° (unkorr.). Schwer löslich in Wasser, Äther und Benzol, sehr leicht in heißem Aceton und Alkohol.

4-Chlor-phenylessigsäure-hydrazid $C_8H_9ON_2Cl = C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Chlor-phenylessigsäureäthylester und Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **89**, 528). — Nadeln (aus Alkohol). F: 170°. Ziemlich wenig löslich in Äther und Benzol, sehr wenig in kaltem Wasser. — $C_8H_9ON_2Cl + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 100°, ist bei 150° unter völliger Zersetzung geschmolzen. Wird durch Wasser oder wäßr. Alkohol in der Siedehitze zersetzt.

Isopropyliden-[4-chlor-phenacetylhydrazid], Aceton-[4-chlor-phenacetylhydrazon] $C_{11}H_{13}ON_2Cl = C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Chlor-phenylessigsäure-hydrazid und Aceton in verd. Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **89**, 530). — Blättchen. F: 143°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Wird beim Erwärmen mit Wasser gespalten.

Benzal-[4-chlor-phenacethydrazid], Benzaldehyd-[4-chlor-phenacetylhydrazon] $C_{15}H_{13}ON_2Cl = C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Chlor-phenylessigsäure-hydrazid und Benzaldehyd in verd. Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **89**, 529). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 164°.

[2-Oxy-benzal]-[4-chlor-phenacethydrazid], Salicylaldehyd-[4-chlor-phenacetylhydrazon] $C_{15}H_{13}O_2N_2Cl = C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 4-Chlor-phenylessigsäure-hydrazid und Salicylaldehyd in verd. Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **89**, 529). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 224°.

N.N'-Bis-[4-chlor-phenacetyl]-hydrazin $C_{16}H_{14}O_2N_2Cl_2 = C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 4-Chlor-phenylessigsäure-hydrazid durch Einw. von Jod in heißem Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **89**, 530). — Nadeln (aus Alkohol). F: 255°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser.

Acetessigsäure-äthylester-[4-chlor-phenacetylhydrazon] $C_{14}H_{17}O_3N_2Cl = C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Chlor-phenylessigsäure-hydrazid und Acetessigester in verd. Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **89**, 530). — Nadeln (aus Alkohol). F: 128°.

4-Chlor-phenylessigsäure-azid $C_8H_6ON_3Cl = C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Aus 4-Chlor-phenylessigsäure-hydrazid bei der Einw. von Natriumnitrit in der berechneten Menge Salzsäure (CURTIUS, *J. pr.* [2] **89**, 531). — Schmilzt schon bei Zimmertemperatur. Verpufft beim Erhitzen.

Phenylchloressigsäure $C_8H_7O_2Cl = C_6H_5\cdot CHCl\cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende Phenylchloressigsäure*** $C_8H_7O_2Cl = C_6H_5\cdot CHCl\cdot CO_2H$ *(S. 448)*. *B.* Zur Spaltung der inakt. Phenylchloressigsäure mit Morphin vgl. DARAPSKY, *J. pr.* [2] **99**, 188; zur Zersetzung des Morphinsalzes benutzt man am besten verdünnte Schwefelsäure (MCKENZIE, s. bei DA.). — $[\alpha]_D^{20}$: +191,9° (in Benzol; p = 2,2) (DA.). — Liefert mit Ammoniak opt.-akt. α-Amino-phenylessigsäure; in niederen Alkoholen und Acetonitril erhält man rechtsdrehende, in Butylalkohol inaktive, in n-Heptylalkohol, β-Phenäthylalkohol und Benzonitril linksdrehende Präparate; in manchen Lösungsmitteln entstehen daneben opt.-akt. α.α'-Imino-bis-phenylessigsäure und andere Produkte (SENTER, DREW, *Soc.* **107**, 641; **109**, 1091). Verhalten gegen wäßr. Ammoniak in Gegenwart von Salmiak sowie Verhalten gegen flüssiges Ammoniak: SENTER, DREW, *Soc.* **109**, 1103, 1105. Bei der Einw. von Natriumazid auf d-phenylchloressigsaures Natrium in Wasser bildet sich das Natriumsalz der linksdrehenden Phenylazidoessigsäure (DA., *J. pr.* [2] **99**, 223). Mit Anilin in Natronlauge entstehen linksdrehende Präparate von α-Anilino-phenylessigsäure (MCKENZIE, BATE, *Soc.* **107**, 1684). Einwirkung von Diazoäthan: DA., *J. pr.* [2] **99**, 230.

Äthylester $C_{10}H_{11}O_2Cl = C_6H_5\cdot CHCl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 449)*. *B.* Aus rechtsdrehender Phenylchloressigsäure durch Kochen mit alkoh. Schwefelsäure (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **99**, 230). — Kp_{19}: 138°. $[\alpha]_D^{20}$: +121,0° (in Alkohol; p = 7,4).

b) ***Linksdrehende Phenylchloressigsäure*** $C_8H_7O_2Cl = C_6H_5\cdot CHCl\cdot CO_2H$ *(S. 449)*. *B.* Zur Spaltung der inakt. Phenylchloressigsäure mit Morphin vgl. DARAPSKY, *J. pr.* [2] **99**, 193. Teilweise racemisierte l-Phenylchloressigsäure entsteht bei der Einw. von Thionylchlorid auf d(—)-Mandelsäure (MCKENZIE, BARROW, *Soc.* **99**, 1916). — F: 61° (SENTER, DREW, *Soc.* **107**, 641). $[\alpha]_D^{20}$: —158° (in Chloroform; p = 1,5), —185° (in Benzol; p = 3) (S., D.); $[\alpha]_D^{20}$: —191,3° (in Benzol; p = 2,2) (DA.). — Bei der Einw. von Silbercarbonat entstehen rechtsdrehende Präparate von Mandelsäure (McK., B.). Liefert bei der Einw. von flüssigem Ammoniak oder von wäßr. Ammoniak, das über 56 Gew.-% Ammoniak enthält, linksdrehende, bei der Einw. von verdünnterem wäßrigem Ammoniak oder von Ammoniak in Butylalkohol und Benzylalkohol rechtsdrehende Präparate von α-Amino-phenylessigsäure (S., DR., *Soc.* **109**, 1092); in Acetonitril entstehen linksdrehende Präparate (S., DR., *Soc.* **107**, 641). Einfluß von Salzen auf die

Umsetzung mit flüssigem Ammoniak: S., Dr., *Soc.* **109**, 1104. Mit Anilin in Natronlauge entstehen rechtsdrehende Präparate von *α*-Anilino-phenylessigsäure (McK., Bate, *Soc.* **107**, 1684). l-Phenylchloressigsäure gibt mit Phenylmagnesiumbromid linksdrehendes *α.β*-Dioxy-*α.α.β*-triphenyl-äthan, Diphenylessigsäure, meso-*α.α'*-Diphenyl-bernsteinsäure und geringe Mengen rechtsdrehende *α.α'*-Diphenyl-bernsteinsäure (McK., Drew, Martin, *Soc.* **107**, 31).

Methylester $C_9H_9O_2Cl = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus linksdrehendem Mandelsäure-methylester und Thionylchlorid (McKenzie, Barrow, *Soc.* **99**, 1917). — Kp_{11}: 123—126°. D_4^{15}: 1,213. $[\alpha]_5^{15}$: —86,7°. — Bei Einw. von Natriummethylat in (vermutlich wasserhaltigem) Methanol entsteht inakt. Methyläthermandelsäure; reagiert analog mit Natriumäthylat.

Äthylester $C_{10}H_{11}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus linksdrehender Phenylchloressigsäure durch Kochen mit alkoh. Schwefelsäure (Darapsky, *J. pr.* [2] **99**, 231). Aus linksdrehendem Mandelsäureäthylester und Thionylchlorid (McKenzie, Barrow, *Soc.* **99**, 1918). — Kp_{16}: 136° (D.); Kp_{15}: 132—133° (McK., B.). $D_4^{16.4}$: 1,162 (McK., B.). $[\alpha]_5^{16.4}$: —64° (unverdünnt) (McK., B.). $[\alpha]_5^{20}$: —108° (in Alkohol; p = 6,4) (D.).

c) ***Inaktive Phenylchloressigsäure*** $C_8H_7O_2Cl = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CO_2H$ *(S. 449)*. *B.* In geringer Menge neben Benzalchlorid beim Erhitzen von dl-Mandelsäure mit Thionylchlorid (McKenzie, Barrow, *Soc.* **99**, 1916). — Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4{,}4 \times 10^{-3}$ (aus der Leitfähigkeit berechnet) (Senter, *Soc.* **107**, 909; S., Tucker, *Soc.* **109**, 692). — Zur Spaltung mit Morphin (McKenzie, Clough, *Soc.* **95**, 783) vgl. Darapsky, *J. pr.* [2] **99**, 188. Kinetik der Reaktion $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CO_2H + H_2O \rightarrow C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H + HCl$ in Wasser, Salzsäure und Natronlauge bei 25° und 50°: S. Das Natriumsalz gibt mit Natriumazid in Wasser im Dunkeln phenylazidoessigsaures Natrium (Forster, Müller, *Soc.* **97**, 138; vgl. Da., *J. pr.* [2] **99**, 222). Liefert mit methylalkoholischer Natronlauge (McK., Clough, *Soc.* **93**, 824) bezw. Natriummethylat in Methanol (Hess, Dorner, *B.* **50**, 390) Methyläthermandelsäure. Phenylchloressigsäure gibt mit Methylmagnesiumjodid Hydratropasäure, die beiden *α.α'*-Diphenyl-bernsteinsäuren sowie neutrale Produkte; mit Phenylmagnesiumbromid entstehen *α.β*-Dioxy-*α.α.β*-triphenyläthan, Diphenylessigsäure und die beiden *α.α'*-Diphenyl-bernsteinsäuren (McK., Drew, Martin, *Soc.* **107**, 28, 30). Phenylchloressigsäure liefert mit Pyridin auf dem Wasserbad N-Benzyl-pyridiniumchlorid und reagiert analog mit *α*-Picolin und mit Nicotin; bildet mit Chinolin eine additionelle Verbindung; beim Erwärmen mit symm. Kollidin entsteht das Hydrochlorid des letzteren (v. Walther, Weinhagen, *J. pr.* [2] **96**, 51).

S. 449, Z. 13 v. u. statt „Phenylessigsäure" lies „Phenylchloressigsäure".

Äthylester $C_{10}H_{11}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 450)*. *B.* In theoretischer Ausbeute aus dl-Mandelsäure-äthylester und Thionylchlorid in Gegenwart von Pyridin oder Dimethylanilin (Darzens, *C. r.* **152**, 1603).

[dl-Phenylchloressigsäure]-l-menthylester $C_{18}H_{23}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ bezw. Gemisch der diastereoisomeren Ester. *B.* Aus Phenylchloressigsäurechlorid und l-Menthol bei 120° (Cohen, *Soc.* **99**, 1061, 1065). — Kp_{12}: 200—201°. D_4^{20}: 1,064; D_4^{100}: 1,003. $[\alpha]_5^{20}$: —67,2°; $[\alpha]_5^{100}$: —61,7°.

Chlorid $C_8H_6OCl_2 = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot COCl$ *(S. 450)*. Zur *Darst.* nach Bischoff, Walden (*A.* **279**, 122) vgl. Staudinger, *B.* **44**, 536. — Kp_{14}: 110° (St.); Kp_{15}: 120° (Cohen, *Soc.* **99**, 1065). Gibt in absol. Äther mit Zink Phenylketen (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 187) (St.).

Benzal-bis-phenylchloracetamid, *ω.ω*-**Bis-phenylchloracetylamino-toluol** $C_{23}H_{20}O_2N_2Cl_2 = (C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CO \cdot NH)_2CH \cdot C_6H_5$. *B.* In geringer Ausbeute bei der Einw. von 1 Mol Thionylchlorid auf dl-Mandelsäurenitril und Umsetzung des Reaktionsproduktes mit 1 Mol Benzaldehyd (Minovici, Zenovici, *Bl.* [4] **11**, 758). — Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 192—194°. Unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin, fast unlöslich in Benzol, löslich in Eisessig und heißem Aceton. — Wird durch verd. Salzsäure bei 120° in dl-Mandelsäure, NH_4Cl und Benzaldehyd gespalten.

Cuminal-bis-phenylchloracetamid, $1^1.1^1$-**Bis-phenylchloracetylamino-p-cymol** $C_{28}H_{28}O_2N_2Cl_2 = (C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CO \cdot NH)_2CH \cdot C_6H_3 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog der vorstehenden Verbindung (Minovici, Zenovici, *Bl.* [4] **11**, 759). — Nadeln. F: 197—199°. Unlöslich in Wasser, Äther, Ligroin, schwer löslich in Alkohol, löslich in heißem Aceton und heißem Benzol. — Wird durch verd. Salzsäure bei 120° in dl-Mandelsäure, NH_4Cl und Cuminaldehyd gespalten.

Anisal-bis-phenylchloracetamid $C_{24}H_{22}O_3N_2Cl_2 = (C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CO \cdot NH)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorstehenden Verbindung (Minovici, Zenovici, *Bl.* [4] **11**, 759). — Nadeln. F: 196—198°. Unlöslich in Wasser, Äther, Ligroin, fast unlöslich in Benzol, löslich in heißem Aceton und Eisessig. — Wird durch verd. Salzsäure bei 120° in dl-Mandelsäure, NH_4Cl und Anisaldehyd gespalten.

N-Phenylchloracetyl-harnstoff $C_9H_9O_2N_2Cl = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Harnstoff und Phenylchloressigsäurechlorid in Benzol auf dem Wasserbad (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2433). — Nadeln (aus Alkohol). F: 198° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Methanol und Aceton, sehr schwer in heißem Wasser und Benzol.

[4-Chlor-phenyl]-chloressigsäurechlorid $C_8H_5OCl_3 = C_6H_4Cl \cdot CHCl \cdot COCl$. *B.* Aus inakt. 4-Chlor-mandelsäure und PCl_5 (STRAUS, *A.* **393**, 321). — Kp_{20}: 129—132°.

2-Brom-benzylcyanid, o-Brom-benzylcyanid $C_8H_6NBr = C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot CN$ *(S. 451)*. F: 0—1° (OPOLSKI, CZAPOROWSKI, ZACHARSKI, *B.* **49**, 2289). Kp_{14}: 145—147° (O., Cz., Z.); Kp_{12}: 145—147° (WISLICENUS, FISCHER, *B.* **43**, 2235). — Liefert mit Äthylnitrat in Gegenwart von Natriumäthylat oder Kaliumäthylat in Alkohol oder Alkohol + Äther Salze des [2-Brom-phenyl]-nitroacetonitrils (S. 185) (W., F.). Gibt mit je 1 Mol Oxalester und Natriumäthylat in Alkohol das Natriumderivat des [2-Brom-phenyl]-cyan-brenztraubensäureäthylesters (Syst. No. 1337) (O., Cz., Z.).

3-Brom-phenylessigsäure $C_8H_7O_2Br = C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 451)*. *B.* Aus 2-Phenyl-4-[3-brom-benzal]-oxazolon-(5) (Syst. No. 4284) durch Kochen mit Natronlauge und nachfolgende Behandlung mit Wasserstoffperoxyd (MAUTHNER, *J. pr.* [2] **95**, 62). — F: 100°.

4-Brom-benzylcyanid, p-Brom-benzylcyanid $C_8H_6NBr = C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot CN$ *(S. 451)*. Gibt mit je 1 Mol Oxalester und Natriumäthylat in Alkohol das Natriumderivat des [4-Brom-phenyl]-cyan-brenztraubensäureäthylesters (Syst. No. 1337) (OPOLSKI, CZAPOROWSKI, ZACHARSKI, *B.* **49**, 2286).

Phenylbromessigsäure $C_8H_7O_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO_2H$.

a) ***Linksdrehende Phenylbromessigsäure*** $C_8H_7O_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Das Morphinsalz krystallisiert aus einer Lösung von 63 g Morphin und 90 g inakt. Phenylbromessigsäure in 900 cm³ Methanol aus (MCKENZIE, WALKER, *Soc.* **107**, 1691). — Blättchen (aus Petroläther). F: 87—88° (McK., W.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform (McK., W.). $[\alpha]_D^{12,5}$: —147,0°; $[\alpha]_{546}^{12,5}$: —178,2° (in Benzol; c = 2,0) (McK., W.; vgl. SENTER, TUCKER, *Soc.* **113**, 145). — In wäßr. Lösungen der linksdrehenden Phenylbromessigsäure findet gleichzeitig Racemisierung und Bildung von opt.-inakt. Mandelsäure statt; Geschwindigkeit dieser Vorgänge: McK., W., *Soc.* **107**, 1693. Inakt. Mandelsäure entsteht ferner bei der Einw. von Natronlauge oder von $CuSO_4$ und Wasser auf l-Phenylbromessigsäure; bei der Einw. der Oxyde oder Salze von Silber und Quecksilber in Wasser bilden sich rechtsdrehende Präparate von Mandelsäure (McK., W.). l-Phenylbromessigsäure liefert mit wäßr. Ammoniak rechtsdrehende α-Amino-phenylessigsäure (McK., W.; S., T.), linksdrehende Mandelsäure (McK., W.) und rechtsdrehende α.α'-Imino-bis-phenylessigsäure (S., T.), mit NH_3 in Acetonitril und mit flüssigem Ammoniak linksdrehende α-Amino-phenylessigsäure und rechtsdrehende α.α'-Imino-bis-phenylessigsäure, mit NH_3 in Alkoholen inaktive bezw. rechtsdrehende α-Amino-phenylessigsäure und rechtsdrehende α.α'-Imino-bis-phenylessigsäure (S., T., *Soc.* **113**, 141, 147). Bei der Einw. von Methanol oder Natriummethylat auf das Natriumsalz erhält man anscheinend linksdrehende α-Methoxy-phenylessigsäure; aus dem Silbersalz entsteht anscheinend rechtsdrehende α-Methoxy-phenylessigsäure (McK., W., *Soc.* **107**, 1700). Gibt mit Anilin rechtsdrehende Präparate von α-Anilino-phenylessigsäure (McK., BATE, *Soc.* **107**, 1684). Beim Kochen des Morphinsalzes mit Wasser entsteht dl-Mandelsäure (McK., W., *Soc.* **107**, 1696). — **Morphinsalz** $C_8H_7O_2Br + C_{17}H_{19}O_3N$. Schwer löslich in organischen Flüssigkeiten (McK., W., *Soc.* **107**, 1691, 1695).

b) ***Inakt. Phenylbromessigsäure*** $C_8H_7O_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO_2H$ *(S. 452)*. Zur *Darst.* aus Mandelsäure nach GLASER, RADZISZEWSKI (*Z.* **1868**, 142) vgl. DARAPSKY, *J. pr.* [2] **96**, 285. — Prismen (aus Petroläther). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3{,}5 \times 10^{-3}$ (aus der Leitfähigkeit berechnet) (SENTER, TUCKER, *Soc.* **109**, 692). — Kinetik der Reaktion $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO_2H + H_2O \rightarrow C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H + HBr$ in Wasser, Bromwasserstoffsäure und Natronlauge bei 25° und 40°: S., T. Phenylbromessigsäure gibt mit Guanidin und Wasser bei 80° nach RAMSAY (*B.* **41**, 4392) α-Guanidino-phenylessigsäure, nach ELLINGER, MATSUOKA (*H.* **89**, 454) 5-Phenyl-hydantoin-imid-(2) (Syst. No. 3591). Umsetzung mit 1-Amino-anthrachinon: Höchster Farbw., D. R. P. 279198; *C.* **1914 II**, 1136; *Frdl.* **12**, 420. Liefert mit Phenylmagnesiumbromid außer Diphenyl und Phenol α.β-Dioxy-α.α.β-triphenyl-äthan, Diphenylessigsäure und die beiden α.α'-Diphenyl-bernsteinsäuren (MCKENZIE, DREW, MARTIN, *Soc.* **107**, 30). — $NH_4C_8H_6O_2Br$. Krystalle

(aus Alkohol) (McMaster, Magill, *Am. Soc.* **38**, 1786). Leicht löslich in Wasser, löslich in Methanol, unlöslich in Äther und Benzol.

Äthylester $C_{10}H_{11}O_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 452)*. *B.* Bei der Einw. von Alkohol auf die aus Phenacetylchlorid und Brom bei 80° erhaltene Verbindung (Tiffeneau, Fourneau, *Bl.* [4] **13**, 979). — Kp_{15}: 145° (T., F.); Kp_1: 129—134°; Kp_{10}: 143—146°; Kp_{15}: 145—148° (geringe Zersetzung) (Salkind, Baskow, *Ж.* **46**, 476; *C.* **1914 II**, 1268). — Bei der Einw. von Magnesium erhält man *α.γ*-Diphenyl-acetessigester und Phenylessigsäureäthylester (S., B.).

[dl-Phenylbromessigsäure]-l-menthylester $C_{18}H_{25}O_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ bezw. Gemisch der diastereoisomeren Ester[1]). *B.* Aus Phenylbromessigsäurebromid und l-Menthol bei 105° (Cohen, *Soc.* **99**, 1061, 1065). — Krystalle. F: 80°. Kp_{22}: 225°.

dl-Phenylbromessigsäureester des β-Phenoxy-β'-dimethylamino-isopropylalkohols $C_{19}H_{23}O_3NBr = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. Hydrochlorid. Krystallisiert aus Wasser in Nadeln, die sich im Laufe einiger Tage in Prismen verwandeln. F: 152—153° (Fourneau, *C.* **1910 I**, 1134).

Bromid $C_8H_6OBr_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot COBr$ *(S. 453)*. Kp_{15}: 138—140° (Cohen, *Soc.* **99**, 1065).

Amid $C_8H_8ONBr = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 453)*. *B.* Durch Bromieren von Benzylcyanid in Äther in Gegenwart von Jod bei Zimmertemperatur und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser oder verd. Sodalösung (Opolski, Weinbaum, *B.* **47**, 1561). — Nadeln (aus Benzol). F: 144°. Löslich in Alkohol.

Inakt. Phenylbromacetonitril, α-Brom-benzylcyanid $C_8H_6NBr = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CN$ *(S. 453)*. *Darst.* s. J. Meyer, Der Gaskampf und die chemischen Kampfstoffe, 2. Aufl. [Leipzig 1926], S. 386. — Gelbliche Krystalle. F: 29°. Dichte des technischen flüssigen Phenylbromacetonitrils: 1,54. Verwendung als Gaskampfstoff: M.

2-Chlor-α-brom-phenylessigsäure $C_8H_6O_2ClBr = C_6H_4Cl \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Bromwasserstoffsäure (D: 1,78) auf (nicht näher beschriebene) 2-Chlor-mandelsäure unter Druck bei 120° (Höchster Farbw., D. R. P. 279198; *C.* **1914 II**, 1136; *Frdl.* **12**, 420). — Prismen (aus Benzol + Benzin). F: 110°. Ziemlich leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

4-Jod-phenylessigsäure $C_8H_7O_2I = C_6H_4I \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 454)*. *B.* Aus Phenylessigsäure bei der Einw. von Jod und Salpetersäure in siedendem Eisessig (Datta, Chatterjee, *Am. Soc.* **41**, 295).

2-Nitro-phenylessigsäure $C_8H_7O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 454)*. Ist monotrop dimorph (Schaum, Schaeling, Klausing, *A.* **411**, 193). F: 141° (F. Mayer, Balle, *A.* **403**, 189). — Bei der Reduktion mit Ferrosulfat erhält man in ammoniakalischer Lösung bei nachfolgendem Eindampfen der angesäuerten Lösung Oxindol, bei der Reduktion in Natronlauge 2-Azoxy-phenylessigsäure neben wenig Oxindol (Heller, *B.* **49**, 2777). — Färbt sich mit Ferrichlorid wie Benzoesäure (Mörner, *H.* **95**, 292). — $NH_4C_8H_6O_4N$. Hellgelbe Krystalle. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Benzol und Chloroform (McMaster, Magill, *Am. Soc.* **38**, 1786). — Kaliumsalz. Sehr leicht zersetzlich (May., B.).

Verbindung $C_9H_9O_2N$. *B.* Aus 2-Äthyl-benzaldehyd und 2-nitro-phenylessigsaurem Natrium beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid (Mayer, English, *A.* **417**, 79). — Krystalle (aus Eisessig). F: 183,5°. Löslich in Alkalien.

Äthylester $C_{10}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 455)*. Salze: Opolski, Zwieslocki, *B.* **49**, 1606. — $NaC_{10}H_{10}O_4N$. *B.* Aus der äther. Lösung des Äthylesters durch Natriumäthylat. Dunkelviolett. Wird durch Wasser rasch, durch Alkohol langsam zersetzt. — $KC_{10}H_{10}O_4N$. Dunkelviolett. — $AgC_{10}H_{10}O_4N$. Dunkelbraun. Verpufft beim Erwärmen. Unlöslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln.

Amid $C_8H_8O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 455)*. *B.* Aus 2-Nitro-phenylessigsäure bei der Einw. von PCl_5 in Äther und Behandlung des entstandenen Chlorids in Benzol und Äther mit Ammoniak (Pschorr, Hoppe, *B.* **43**, 2547). — Blättchen oder flache Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 160°.

2-Nitro-phenacetonitril, 2-Nitro-benzylcyanid $C_8H_6O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$ *(S. 455)*. *B.* Aus 2-Nitro-phenylessigsäureamid durch Destillation über P_2O_5 oder besser beim Erwärmen mit Thionylchlorid zuerst ohne Lösungsmittel, dann in benzolischer Lösung

[1]) Bestand hauptsächlich aus d-Phenylbromessigsäure-l-menthylester, s. McKenzie, Smith, *Soc.* **125**, 1588.

(PSCHORR, HOPPE, *B.* **43**, 2547). — Nadeln (aus Alkohol). F: 84° (P., H.), 83,5—84° (OPOLSKI, KOWALSKI, PILEWSKI, *B.* **49**, 2280). Kp_{12}: 178° (P., H.). — Salze: O., K., P. — $NaC_8H_5O_3N_2$. *B.* Aus 2-Nitro-benzylcyanid und Natriumäthylat in Äther. Dunkelbraun. Wird durch Wasser zersetzt. Die violetten Lösungen in absol. Alkohol und Aceton werden langsam rot und darauf rotbraun. — $KC_8H_5O_3N_2$. — $AgC_8H_5O_3N_2$. Dunkelbraunes bis schwarzes Pulver. Sehr wenig löslich in Benzol, Chloroform, Aceton und Alkohol. Einwirkung von Methyljodid auf das Silbersalz: O., K., P.

3-Nitro-phenacetonitril, 3-Nitro-benzylcyanid $C_8H_6O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$ *(S. 455)*. Salze: OPOLSKI, KOWALSKI, PILEWSKI, *B.* **49**, 2280. — $NaC_8H_5O_2N_2$. Verhält sich analog dem o-Isomeren. — $KC_8H_5O_2N_2$. — $AgC_8H_5O_2N_2$.

Verbindung $C_9H_8O_2N_2$ (vielleicht 3-Nitro-phenylketen-methylimid $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C:N \cdot CH_3$). *B.* Bei Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz des 3-Nitro-benzylcyanids (O., K., P.). — Dunkelrotes Pulver. Wird bei 170° weich und zersetzt sich. Löst sich unter Zersetzung in Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform.

4-Nitro-phenylessigsäure $C_8H_7O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 455)*. *Darst.* durch Verseifen des Nitrils mit 50%iger Schwefelsäure: Organic Syntheses **2** [New York 1922], S. 59. — Absorptionsspektrum in Alkohol und Natronlauge: HEWITT, POPE, WILLETT, *Soc.* **101**, 1774. — Liefert mit Benzaldehyd bei 205° α-[4-Nitro-phenyl]-zimtsäure (v. WALTHER, WETZLICH, *J. pr.* [2] **61**, 181), mit Benzaldehyd und etwas Piperidin bei 150—160° 4-Nitrostilben (PFEIFFER, SERGIEWSKAJA, *B.* **44**, 1109). — Wird vom Menschen unverändert ausgeschieden, im Organismus des Hundes teilweise in 4-Nitro-phenacetursäure, im Organismus des Huhns teilweise in Bis-[4-nitro-phenacetyl]-ornithin (s. u.) übergeführt (SHERWIN, HELFAND, *J. biol. Chem.* **40**, 19).

Äthylester $C_{10}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 456)*. Absorptionsspektrum in Alkohol und alkoh. Natronlauge: HEWITT, POPE, WILLETT, *Soc.* **101**, 1774. — Salze: OPOLSKI, ZWISLOCKI, *B.* **49**, 1607. — $NaC_{10}H_{10}O_4N$. *B.* Aus der äther. Lösung des Äthylesters durch Natriumäthylat. Dunkelbraun. Löslich in absol. Alkohol mit violetter Farbe, die bald in schmutziges Braun übergeht. — $KC_{10}H_{10}O_4N$.

4-Nitro-phenylessigsäure-[β-diäthylamino-äthylester] $C_{14}H_{20}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 4-Nitro-phenacetylchlorid und dem Hydrochlorid des β-Diäthylamino-äthylalkohols auf dem Wasserbade (PYMAN, *Soc.* **111**, 169). — $C_{14}H_{20}O_4N_2 + HCl$. Prismen (aus Alkohol). F: 111° (korr.). — $C_{14}H_{20}O_4N_2 + HBr$. Gelbliche Nadeln (aus Essigester). F: 122—124° (korr.). Ziemlich schwer löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Chlorid $C_8H_6O_3NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Aus 4-Nitro-phenylessigsäure und Phosphorpentachlorid (WEDEKIND, *A.* **378**, 289). — Farblose Krystalle (aus CS_2 + Ligroin) (W.). Hellgelbe Tafeln (aus Petroläther) (PYMAN, *Soc.* **111**, 169). F: 46—47° (W.), 45—46° (BAYER & Co., D. R. P. 283448; *C.* **1915** I, 1101; *Frdl.* **12**, 140), 48° (korr.) (P.). $Kp_{0,1}$: 135° bis 138° (W.). Löslich in Benzol, schwerer in Ligroin (BAYER & Co.). — Liefert beim Behandeln mit Triäthylamin in Äther unter Feuchtigkeitsausschluß γ.α'-Dioxo-β.β'-bis-[4-nitro-phenyl]-α-[4-nitro-benzyl]-dihydropyran (Syst. No. 2488) (W.).

N-[4-Nitro-phenacetyl]-harnstoff $C_9H_9O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem vorstehenden Chlorid und 2 Mol Harnstoff in siedendem Benzol (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2433). — Haarfeine Nadeln (aus Wasser). Färbt sich oberhalb 225° gelb. F: 250—252° (Zers.). Schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol.

4-Nitro-phenacetursäure $C_{10}H_{10}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 456)*. *B.* Aus 4-Nitro-phenylessigsäure im Organismus des Hundes (SHERWIN, HELFAND, *J. biol. Chem.* **40**, 22). — F: 172—173°.

Opt. akt. Bis-[4-nitro-phenacetyl]-ornithin $C_{21}H_{22}O_8N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Nitro-phenylessigsäure im Organismus des Huhns (SHERWIN, HELFAND, *J. biol. Chem.* **40**, 25). — Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 184—185°. Die wäßr. Lösung der Salze ist rechtsdrehend.

4-Nitro-phenacetonitril, 4-Nitro-benzylcyanid $C_8H_6O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$ *(S. 456)*. *Darst.* Durch Einw. von je 275 cm³ Salpetersäure (D: 1,42) und Schwefelsäure (D: 1,84) auf 100 g Benzylcyanid (Organic Syntheses **2** [New York 1922], S. 57). — F: 116° bis 117° (Org. S.). Absorptionsspektrum in Alkohol und alkoh. Natronlauge: HEWITT, POPE, WILLETT, *Soc.* **101**, 1774; in Alkohol: LIFSCHITZ, JENNER, *B.* **48**, 1734; Absorptionsspektrum der Salze: L., J. Geschwindigkeit der Reaktion mit alkoh. Natronlauge (durch Zähigkeitsmessungen ermittelt): DUNSTAN, MUSSELL, *Soc.* **99**, 569. — Die Alkalisalze treten in einer roten und einer grünen Modifikation auf; die rote entsteht bei Einwirkung der entsprechenden Metallalkoholate auf die grüne Modifikation oder auf 4-Nitro-benzylcyanid in Alkohol oder

Äther; die grüne bildet sich aus der roten Modifikation beim Aufbewahren der festen Salze oder der alkoh. Lösung oder beim Erhitzen der festen Salze oder bei der Einw. von CO_2 oder 4-Nitro-benzylcyanid auf Lösungen der roten Salze (LIFSCHITZ, JENNER, *B.* **48**, 1731, 1737; OPOLSKI, KOWALSKI, PILEWSKI, *B.* **49**, 2280). Absorptionsspektrum der Salze in Methanol: L., J., *B.* **48**, 1734. — $NaC_8H_5O_2N_2$ (L., J.; O., K., P.). — $KC_8H_5O_2N_2$ (L., J.; O., K., P.). — $AgC_8H_5O_2N_2$. Schwarz. Löst sich in Benzol mit violetter, in Alkohol mit grüner Farbe (O., K., P.).

Verbindung $C_8H_6O_2N_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 4-Nitro-benzylcyanids und Methyljodid in siedendem Methanol (LIFSCHITZ, JENNER, *B.* **48**, 1739). — Grüne Krystalle (aus Äther). Schmilzt unter 40°. Löslich in organischen Flüssigkeiten mit smaragdgrüner Farbe, die durch Alkali permanganatrot wird. — Bildet mit Salzsäure 4-Nitro-benzylcyanid zurück. Geht allmählich in 4-Nitro-3-methyl-phenylessigsäurenitril über.

Verbindung $C_{10}H_{10}O_2N_2$. *B.* Aus dem Silbersalz des 4-Nitro-benzylcyanids und Methyljodid in Aceton (LIFSCHITZ, JENNER, *B.* **48**, 1738; vgl. OPOLSKI, KOWALSKI, PILEWSKI, *B.* **49**, 2282). — Krystallisiert mit 1 Mol Aceton, das durch Erhitzen nicht zu entfernen ist (L., J.). Smaragdgrüne Blättchen (L., J.). Löslich in alkoh. Kalilauge mit blauer Farbe; beim Kochen der Lösung bildet sich Methylcarbylamin (L., J.). Liefert beim Kochen mit Salzsäure eine Substanz von der ungefähren Zusammensetzung $C_{37}H_{29}O_{12}N_6Cl$ (braune Krystalle; F: ca. 210°) (L., J.).

4-Nitro-phenylessigsäurehydrazid $C_8H_9O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Nitro-phenylessigsäuremethylester und Hydrazinhydrat bei 100° (CURTIUS, *J. pr.* [2] **89**, 522). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 167°. Schwer löslich in heißem Wasser und Äther, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Benzol und Chloroform. — $C_8H_9O_3N_3 + HCl$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 251° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser.

Benzal-[4-nitro-phenylessigsäurehydrazid] $C_{15}H_{13}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-phenylessigsäurehydrazid und Benzaldehyd in Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **89**, 523). — Blättchen (aus Alkohol). F: 202° (Zers.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol, leichter in Äther.

[2-Oxy-benzal]-[4-nitro-phenylessigsäurehydrazid] $C_{15}H_{13}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus 4-Nitro-phenylessigsäurehydrazid und Salicylaldehyd in Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **89**, 523). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 216°.

N.N'-Bis-[4-nitro-phenacetyl]-hydrazin $C_{16}H_{14}O_6N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Nitro-phenylessigsäurehydrazid und Jod in siedendem Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **89**, 524). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 267—271° (Zers.).

Acetessigsäureäthylester-[4-nitro-phenacetylhydrazon] $C_{14}H_{17}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-phenylessigsäurehydrazid und Acetessigester in Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **89**, 523). — Krystalle (aus Wasser). F: 148° bis 149°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und in Äther. — Liefert bei längerem Kochen mit Wasser eine Verbindung vom Schmelzpunkt 163°.

4-Nitro-phenylessigsäureazid $C_8H_6O_3N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Aus 4-Nitro-phenylessigsäurehydrazid mit je 1 Mol $NaNO_2$ und HCl in viel Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **89**, 524). — Krystalle. F: 45° (Zers.). Explodiert bei raschem Erhitzen. — Geht beim Kochen mit Alkohol in [4-Nitro-benzyl]-carbamidsäureäthylester über.

Phenylnitroacetonitril, α-Nitro-benzylcyanid $C_8H_6O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH(NO_2) \cdot CN$ bezw. $C_6H_5 \cdot C(:NO_2H) \cdot CN$ *(S. 457)*. *B.* Man führt die nach WISLICENUS, ENDRES (*B.* **35**, 1757) dargestellte Natriumverbindung in das Bleisalz über und zerlegt dieses unter Feuchtigkeitsausschluß in Äther mit Schwefelwasserstoff (STEINKOPF, MALINOWSKI, *B.* **44**, 2903). — Krystalle. F: 39—40° (St., M.). Zerfließt an der Luft zu einem dunklen Öl (St., M.). Absorptionsspektrum des Natriumsalzes in Natronlauge: HANTZSCH, VOIGT, *B.* **45**, 112. Elektrische Leitfähigkeit des Natriumsalzes in Methanol: LIFSCHITZ, BECK, *Helv.* **2**, 142.

[2-Brom-phenyl]-nitroacetamid $C_8H_7O_3N_2Br = C_6H_4Br \cdot CH(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$ bezw. $C_6H_4Br \cdot C(:NO_2H) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei der Einw. von Wasserstoffperoxyd und verd. Kalilauge auf die Kaliumverbindung des [2-Brom-phenyl]-nitroacetonitrils (S. 185); das beim Ansäuern einer wäßr. Lösung des Kaliumsalzes ausfallende Öl färbt sich bald rot und spaltet salpetrige Säure ab (WISLICENUS, FISCHER, *B.* **43**, 2242). — Bei der Einw. von Brom auf das Kaliumsalz entsteht [2-Brom-phenyl]-bromnitroacetamid. — $KC_8H_6O_3N_2Br$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmeckt süßlich. Beginnt oberhalb 240° sich zu zersetzen. Löslich in Wasser mit neutraler Reaktion.

[2-Brom-phenyl]-nitroacetonitril $C_8H_5O_2N_2Br = C_6H_4Br\cdot CH(NO_2)\cdot CN$ bezw. [2-Brom-phenyl]-isonitroacetonitril $C_6H_4Br\cdot C(:NO_2H)\cdot CN$. *B.* Durch Kondensation von 2-Brom-benzylcyanid mit Äthylnitrat in Gegenwart von Natriumäthylat oder Kaliumäthylat und Ansäuern der kalten verdünnten Lösung des Salzes (Wislicenus, Fischer, *B.* **43**, 2235). — Gelbliche Krystalle (aus Petroläther). F: 51—52°; leicht löslich in Alkohol und Äther. Ist wochenlang haltbar. Die alkoh. Lösung gibt mit $FeCl_3$ eine rote Färbung. Die Lösungen der Salze schmecken intensiv süß. — Liefert bei freiwilliger Zersetzung oder beim Erwärmen der Lösung in Benzol Bis-[2-brom-phenyl]-maleinsäure-dinitril (Syst. No. 994). Wird durch Zink in alkal. Lösung zu 2-Brom-*a*-amino-phenylessigsäure reduziert. Durch Einw. von Brom auf die Lösung des Kaliumsalzes und Erwärmen des Reaktionsprodukts ([2-Brom-phenyl]-bromnitroacetonitril?) auf 60° entsteht 2-Brom-benzoylcyanid. Beim Kochen des Kaliumsalzes mit 5%iger Natronlauge und Ansäuern des Reaktionsprodukts entsteht [2-Brom-phenyl]-nitromethan (Ergw. Bd. V, S. 164); beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit verd. Natronlauge auf 150—160° erhält man die beiden Formen des 2.2'-Dibrom-stilbens. Das Silbersalz gibt mit Methyljodid bei höchstens 70° den Methyläther des [2-Brom-phenyl]-isonitro-acetonitrils (Syst. No. 1289). — $NaC_8H_4O_2N_2Br$. Blättchen (aus Alkohol). F: 283° bis 285° (Zers.). Verpufft unter Feuererscheinung bei weiterer rascher Temperatursteigerung. Löslich in Wasser mit neutraler Reaktion. Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid tief braunrot gefärbt. — $KC_8H_4O_2N_2Br$. Blättchen (aus Alkohol).

[2-Brom-phenyl]-bromnitroacetamid $C_8H_6O_3N_2Br_2 = C_6H_4Br\cdot CBr(NO_2)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Behandeln der Kaliumverbindung des [2-Brom-phenyl]-nitroacetamids mit Brom (Wislicenus, Fischer, *B.* **43**, 2242). — Prismen (aus Benzol + Ligroin). Schmilzt bei 156—157° unter Übergang in 2-Brom-benzoylcyanid.

2.4-Dinitro-phenylessigsäurechlorid $C_8H_5O_5N_2Cl = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-phenylessigsäure durch Einw. von Thionylchlorid (Borsche, *A.* **390**, 27; Pfeiffer, *A.* **412**, 300). — Gelbliche Blättchen (aus CS_2). F: 77° (B.). Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroin (B.).

2.4-Dinitro-phenylessigsäureamid $C_8H_7O_5N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem vorstehenden Chlorid und Ammoniak in Äther (Borsche, *A.* **390**, 28). — Gelbliche Stäbchen (aus Alkohol). F: 180°.

2.6-Dinitro-phenylessigsäure $C_8H_6O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.6-Dinitro-phenylmalonsäure-diäthylester beim Kochen mit Essigsäure und konz. Schwefelsäure (Borsche, Rantscheff, *A.* **379**, 181). — Gelbliche Blätter (aus Essigsäure). Schmilzt bei 201—202° unter Bildung von 2.6-Dinitro-toluol. Schwer löslich in Wasser.

Methylester $C_9H_8O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.6-Dinitro-phenylessigsäure und Methanol in Gegenwart von Schwefelsäure (Borsche, Rantscheff, *A.* **379**, 181). — Gelbliche Krystalle (aus Methanol). F: 57°. — Liefert mit Salicylaldehyd und Piperidin bei 150° 3-[2.6-Dinitro-phenyl]-cumarin (Syst. No. 2468).

Nitril, 2.6-Dinitro-benzylcyanid $C_8H_5O_4N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus 2.6-Dinitro-benzylbromid und Kaliumcyanid in verd. Alkohol auf dem Wasserbad (Reich, Oganessian, *Bl.* [4] **21**, 118). — Gelbbraune Krystalle (aus Nitrobenzol + Alkohol). F: 202°.

5-Chlor-2.4-dinitro-phenylessigsäure $C_8H_5O_6N_2Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Schwefelsäure auf 5-Chlor-2.4-dinitro-phenylmalonsäure-diäthylester (Borsche, Bahr, *A.* **402**, 92). — Krystalle (aus Alkohol). F: 161—162°.

Methylester $C_9H_7O_6N_2Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Gelbliche Nadeln (aus Methanol). F: 66° (Borsche, Bahr, *A.* **402**, 93).

Äthylester $C_{10}H_9O_6N_2Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 5-Chlor-2.4-dinitro-phenylessigsäure (Borsche, Bahr, *A.* **402**, 93). Beim Einleiten von Ammoniak in eine äther. Lösung von *a*-[5-Chlor-2.4-dinitro-phenyl]-acetessigsäureäthylester (B., B., *A.* **402**, 95). — Nadeln (aus Alkohol). F: 81°. — Liefert mit Anilin und Natriumacetat in siedendem Alkohol 4.6-Dinitro-3-anilino-phenylessigsäure-äthylester; reagiert analog mit Piperidin. Liefert mit Phenylhydrazin und Natriumacetat in siedendem Alkohol 6-Nitro-2-phenyl-benztriazol-essigsäure-(5)-äthylester (Syst. No. 3902).

Phenylazidoessigsäure $C_8H_7O_2N_3 = C_6H_5\cdot CH(N_3)\cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende Phenylazidoessigsäure*** $C_8H_7O_2N_3 = C_6H_5\cdot CH(N_3)\cdot CO_2H$. *B.* Ein wohl stark racemisiertes Präparat entsteht bei der Spaltung von dl-Phenylazidoessigsäure mit Brucin oder Morphin (Darapsky, *J. pr.* [2] **99**, 225). — Blättchen (aus Benzol). Schmilzt nach vorherigem Sintern bei 102—104°. $[\alpha]_D^{20}$: +7,6° (in Aceton; p = 3,1). —

Gibt mit Diazoäthan rechtsdrehenden, mit alkoh. Schwefelsäure inaktiven Äthylester. — Morphinsalz. Nadeln (aus Alkohol). — Brucinsalz. Nadeln (aus Wasser).

Äthylester $C_{10}H_{11}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CH(N_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus rechtsdrehender Phenylazidoessigsäure und Diazoäthan in Äther (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **99**, 226). Aus rechtsdrehendem α-Nitrosohydrazino-phenylessigsäureäthylester (Syst. No. 2080) bei der Wasserdampfdestillation bei Gegenwart von Schwefelsäure (D., *J. pr.* [2] **99**, 218). — Kp_{12}: 140°; Kp_{13}: 142°. $[\alpha]_D^{20}$: +4,8° (in Alkohol; p = 4—5) (stark racemisiert).

b) ***Linksdrehende Phenylazidoessigsäure*** $C_8H_7O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CH(N_3) \cdot CO_2H$. *B.* Ein (vermutlich linksdrehende Mandelsäure enthaltendes) Präparat entstand aus dem Natriumsalz der rechtsdrehenden Phenylchloressigsäure durch Einw. von Natriumazid in wäßr. Lösung im Dunkeln (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **99**, 223). — Blättchen (aus Benzol). F: 100—110°. $[\alpha]_D$: —12,0° (in Wasser; c = 2).

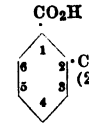
Äthylester $C_{10}H_{11}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CH(N_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus linksdrehendem α-Nitrosohydrazino-phenylessigsäureäthylester durch Erwärmen mit verd. Schwefelsäure und Destillation mit Wasserdampf (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **99**, 220). — Kp_{11}: 137°. $[\alpha]_D^{20}$: —115,9° (in Alkohol; p = 2,7—5,8).

c) ***Inakt. Phenylazidoessigsäure*** $C_8H_7O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CH(N_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus phenylchloressigsaurem Natrium und Natriumazid beim Aufbewahren der wäßr. Lösungen im Dunkeln (FORSTER, MÜLLER, *Soc.* **97**, 138; DARAPSKY, *J. pr.* [2] **99**, 222); besser aus phenylbromessigsaurem Natrium auf die gleiche Weise (D., *J. pr.* [2] **99**, 223). — Tafeln (aus Benzol). F: 98,5° (F., M.), 98—102° (D.). — Wird durch Kalilauge, konz. Schwefelsäure oder $SnCl_2$-Lösung sofort zersetzt (F., M.). — Über Salze von inakt. Phenylazidoessigsäure mit Cinchonin, Chinin und Chinidin vgl. DARAPSKY, *J. pr.* [2] **99**, 224.

Äthylester $C_{10}H_{11}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CH(N_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenylazidoessigsäure durch Erwärmen mit alkoh. Schwefelsäure (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **99**, 227). Aus Phenylchloressigsäureäthylester und Natriumazid bei mehrwöchigem Aufbewahren in wäßrig-alkoholischer Lösung unter Lichtausschluß (FORSTER, MÜLLER, *Soc.* **97**, 138). Aus α-Nitrosohydrazino-phenylessigsäureäthylester bei der Wasserdampfdestillation in schwefelsaurer Lösung (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **96**, 300). — Riecht rosenähnlich, erregt Herzklopfen (F., M.). Kp_{16}: 148°; Kp_{13}: 141° (D.). D_4^{20}: 1,1434 (F., M.). Wird durch konz. Schwefelsäure heftig zersetzt (F., M.). Liefert mit überschüssiger wäßrig-alkoholischer Kalilauge α-imino-phenylessigsaures Kalium; beim Einleiten von NH_3 in die alkoh. Lösung entsteht α-Imino-phenylessigsäureamid (Syst. No. 1289) (F., M.).

Phenyldithioessigsäuremethylester $C_9H_{10}S_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CS_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln einer wäßr. Lösung von Phenyldithioessigsäure mit Dimethylsulfat in geringer Ausbeute (HOUBEN, SCHULTZE, *B.* **43**, 2484). — Rotgelbes Öl. Kp: ca. 280° (Zers.); Kp_{12}: 149°. D_4^{20}: 1,1389. Löslich in organischen Lösungsmitteln.

2. *2-Methyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-Methyl-benzoesäure, o-Toluylsäure* $C_8H_8O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 462)*. Stellungsbezeichnung in den von „o-Toluylsäure" abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel. —



B. Bei der Einw. von Sauerstoff auf o-Xylol bei Gegenwart von Wasser im Sonnenlicht (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **45**, 41; *R. A. L.* [5] **20 II**, 676). — F: 107° bis 108° (C., SI.), 105,5° (AUWERS, ROTH, *A.* **373**, 245), 104° (FLASCHNER, RANKIN, *M.* **31**, 42), 103° (SALKIND, SCHMIDT, *Ж.* **46**, 683; *C.* **1915 I**, 833), 102,4° (SIDGWICK, SPURRELL, DAVIES, *Soc.* **107**, 1208). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 921,4 kcal/Mol (AU., R.). Absorptionsspektrum s. u. Löslichkeit von o-Toluylsäure in Wasser zwischen 109,1° (3,66 g in 100 g Lösung) und der kritischen Lösungstemperatur 161,2° (39,92 g) und von Wasser in o-Toluylsäure zwischen 97,2° (9,5 g Wasser in 100 g Lösung) und der kritischen Lösungstemperatur: SID., SP., D., *Soc.* **107**, 1207; vgl. FLASCHNER, RANKIN, *M.* **31**, 42. 100 g 95%ige Ameisensäure lösen bei 20,8° 3 g o-Toluylsäure (ASCHAN, *Ch. Z.* **37**, 1117). Schmelzpunkte einiger Gemische mit Wasser: SID., SP., D.; F., R. Thermische Analyse der binären Systeme mit absol. Schwefelsäure s. S. 187; mit Chloressigsäure, Dichloressigsäure und Trichloressigsäure (vgl. a. S. 187): KENDALL, *Am. Soc.* **36**, 1725; mit Pikrinsäure: K., *Am. Soc.* **38**, 1321; mit Dimethylpyron: K., *Am. Soc.* **36**, 1232. Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, *Soc.* **107**, 968. Phosphorescenz in Alkohol bei ca. —190°: DE KOWALSKI, DE DZIERZBICKI, *C. r.* **152**, 84. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 0—35°: WHITE, JONES, *Am.* **44**, 184; bei 35—65°: SMITH, JONES, *Am.* **50**, 35; in Alkohol bei 15°, 25° und 35°: LLOYD, WIESEL, JONES, *Am. Soc.* **38**, 127; in flüssigem Bromwasserstoff: ARCHIBALD, *J. Chim. phys.* **11**, 755. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°:

ca. $1{,}35 \times 10^{-4}$ (WH., J., *Am.* **44**, 184). Zur Dissoziation in Alkohol vgl. RIMBACH, HORSTERS, *Ph. Ch.* **88**, 284.

Liefert beim Erhitzen mit Quecksilberoxyd auf 130—140° das Anhydrid der x-Hydroxymercuri-o-toluylsäure (Syst. No. 2354) (BAYER & Co., D. R. P. 234914; *C.* **1911** II, 112; *Frdl.* **10**, 1269; vgl. SCHRAUTH, SCHOELLER, D. R. P. 234054; *C.* **1911** I, 1566; *Frdl.* **10**, 1276). Geschwindigkeit der Veresterung mit Methanol bei Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 15°: SUDBOROUGH, TURNER, *Soc.* **101**, 238. Gleichgewichte bei der Veresterung mit Methanol, Äthylalkohol und Propylalkohol bei 200°: FREAS, REID, *Am. Soc.* **40**, 574. Einfluß von Schwefelsäure auf die Veresterung mit Äthylalkohol: SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* **152**, 1856; *A. ch.* [9] **18**, 168. Geschwindigkeit der Veresterung mit Äthylmercaptan bei 200°: SACHS, REID, *Am. Soc.* **38**, 2751.

$C_9H_{10}O_2 + H_2SO_4$. Durch thermische Analyse nachgewiesen. F: 59° (KENDALL, CARPENTER, *Am. Soc.* **36**, 2502). Bildet ein Eutektikum mit Schwefelsäure. — Verbindung mit Trichloressigsäure $C_9H_{10}O_2 + CCl_3 \cdot CO_2H$. Durch thermische Analyse nachgewiesen. F: 52,9° (K., *Am. Soc.* **36**, 1725). Bildet ein Eutektikum mit Trichloressigsäure.

$NH_4C_9H_7O_2$. Krystallinisch (MCMASTER, *Am. Soc.* **36**, 1924). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Methanol und Aceton. Gibt an feuchter Luft langsam NH_3 ab. — $KC_9H_7O_2$. F: 188° bis 189° (korr.) (SCHALL, *Z. El. Ch.* **21**, 69); die Schmelze ist krystallinisch-flüssig (VORLÄNDER, HUTH, *B.* **43**, 3129).

o-Toluylsäuremethylester $C_9H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 463)*. Liefert mit Ammoniak beim Überleiten über ThO_2 oder Al_2O_3 bei 450—490° o-Tolunitril (MAILHE, *C. r.* **166**, 37; *Bl.* [4] **23**, 237; *A. ch.* [9] **13**, 219).

o-Toluylsäureäthylester $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 463)*. *B.* Aus o-Toluylsäure und Alkohol in Gegenwart von Schwefelsäure (v. AUWERS, *A.* **408**, 252; vgl. SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* **152**, 1856; *A. ch.* [9] **18**, 168). Über Bildung durch Einw. von Alkohol und konz. Schwefelsäure auf o-Tolunitril und o-Toluylsäureamid vgl. SPIEGEL, *B.* **51**, 297, 298. — Kp_{12}: 102—102,5°; $D_4^{21,6}$: 1,0325; $n_\alpha^{21,6}$: 1,5023; $n_D^{21,6}$: 1,507; $n_\beta^{21,6}$: 1,5185; $n_\gamma^{21,6}$: 1,5288 (v. AU.). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch alkoh. Kalilauge bei 30°: MCCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* **107**, 158. — $2C_{10}H_{12}O_2 + SnCl_4$. Zerfließliche Nadeln (PFEIFFER, *A.* **376**, 304). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin.

o-Toluylsäure-l-menthylester $C_{18}H_{26}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ *(S. 463)*. *B.* Aus o-Toluylsäurechlorid und l-Menthol (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1749). — Kp_{25}: 213—215°; D_4^{20}: 0,9982; D_4^{100}: 0,9383 (C., D.). Drehung der unverdünnten Substanz: $[\alpha]_D^{20}$: —84,58° (TSCHUGAJEW, GLININ, *B.* **45**, 2761), —84,35° (C., D.); $[\alpha]_D^{100}$: —81,41° (C., D.); Rotationsdispersion: TSCH., G.

o-Toluylsäurephenylester $C_{14}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Man erwärmt ein Gemisch von o-Toluylsäure, $POCl_3$ und Phenol auf 75° (TITHERLEY, STUBBS, *Soc.* **105**, 302). — Gelbliches Öl. Kp_{764}: 306°. — Liefert mit Benzamidin in Alkohol bei 50° N-o-Toluylbenzamidin.

o-Toluylsäure-[4-nitro-benzylester] $C_{15}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus o-toluylsaurem Natrium und p-Nitro-benzylbromid in verd. Alkohol (REID, *Am. Soc.* **39**, 132). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 90,7°. Löslich in 22 Tln. heißem und in 800 Tln. kaltem 76%igem Alkohol.

o-Toluylsäure-[β-oxy-äthylester] $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus o-toluylsaurem Natrium und Glykolchlorhydrin beim Erhitzen (BAYER & Co., D. R. P. 245532; *C.* **1912** I, 1407; *Frdl.* **10**, 1106). — Kp_{10}: 158°.

o-Toluylsäureanhydrid $C_{16}H_{14}O_3 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO)_2O$ *(S. 464)*. *B.* Durch Erwärmen von o-Toluylsäure mit Oxalylchlorid in Benzol (ADAMS, WIRTH, FRENCH, *Am. Soc.* **40**, 424). — F: 36—37°.

o-Toluylsäure-[β-chloracetamino-äthylester] $C_{12}H_{14}O_3NCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus β-Chloracetamino-äthylalkohol und o-Toluylsäurechlorid in Äther oder Chloroform bei Gegenwart von Pyridin (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 409). — Nadeln (aus Toluol). F: 65—65,5° (korr.). Sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in Äther und Benzol. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 314.

o-Toluylsäurechlorid, o-Toluylchlorid $C_8H_7OCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ *(S. 464)*. *Darst.* {Aus o-Toluylsäure .... (VAN SCHERPENZEEL, *R.* **20**, 169); REDDELIEN, *B.* **48**, 1468). — Kp: 206—208° (R.); Kp_{11}: 99—103° (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1749).

o-Toluylsäureamid $C_8H_9ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 465)*. *B.* Aus o-Tolunitril durch Einw. von 3%igem Wasserstoffperoxyd und Natronlauge in verd. Methanol bei 40° bis 60° (DUBSKY, *J. pr.* [2] **93**, 140) oder durch Einw. von 15%igem Wasserstoffperoxyd

und etwas Alkali bei 65° (McMaster, Langreck, *Am. Soc.* **39**, 105). Durch Erhitzen von o-Tolunitril mit Alkohol und konz. Schwefelsäure unter Rückfluß (Spiegel, *B.* **51**, 297). — Blättchen (aus Wasser), Nadeln (aus Alkohol). F: 143° (D.), 138° (McM., L.; Sp.). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther, unlöslich in kaltem Wasser (McM., L.). — Geht beim Erhitzen mit Alkohol und konz. Schwefelsäure auf 130—140° in o-Toluylsäureäthylester über (Sp.).

N-Benzoyl-o-toluylsäureamid, N-o-Toluyl-benzamid $C_{15}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-o-Toluyl-benzamidin durch Einw. von 0,1 n-Salzsäure bei 70° (Titherley, Stubbs, *Soc.* **105**, 302). Durch Umsetzung von o-Toluylsäureamid mit Natriumamid und Behandlung der entstandenen Natriumverbindung mit Phenylbenzoat (T., St., *Soc.* **105**, 303). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 158—159°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol, unlöslich in Äther und Petroläther. Löslich in Natronlauge. — Wird durch verd. Natronlauge bei längerem Aufbewahren in o-Toluylsäureamid und Benzoesäure gespalten; Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 15°: T., St., *Soc.* **105**, 306.

N-o-Toluyl-benzamidin $C_{15}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus o-Toluylsäurephenylester und Benzamidin in Alkohol bei 50° (Titherley, Stubbs, *Soc.* **105**, 302). — Tafeln (aus Petroläther). F: 122°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Aceton, unlöslich in kaltem Wasser. Löslich in kalter verdünnter Salzsäure. — Gibt beim Erwärmen mit verd. Salzsäure N-o-Toluyl-benzamid.

o-Toluylsäurenitril, o-Tolunitril $C_8H_7N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CN$ *(S. 466)*. *B.* Aus o-Toluylsäuremethylester und Ammoniak in Gegenwart von Al_2O_3 oder ThO_2 bei 450—490° (Mailhe, *C. r.* **166**, 37; *Bl.* [4] **23**, 237; *A. ch.* [9] **13**, 219). Man erhitzt N.N'-Di-o-tolyl-thioharnstoff oder o-Tolylsenföl mit Eisenpulver oder Kupferpulver in hochsiedenden Kohlenwasserstoffen auf 280° (Bayer & Co., D. R. P. 259363, 259364; *C.* **1913** I, 1741; *Frdl.* **11**, 203, 204; vgl. Weith, *B.* **6**, 419). Durch Umsetzung von o-Tolylmagnesiumbromid mit Chlorcyan (Grignard, Bellet, Courtot, *A. ch.* [9] **4**, 45). — *Darst.* aus o-Toluidin durch Diazotieren und Umsetzen mit Cuprocyanid: Organic Syntheses **4** [New York 1925], S. 69. — D_4^{γ}: 0,9955; D_4^{α}: 0,9737; D_4^{β}: 0,9481 (Turner, Merry, *Soc.* **97**, 2075). Oberflächenspannung zwischen 20° (37,84 dyn/cm) und 75° (31,46 dyn/cm): T., Me.; vgl. Morgan, Chazal, *Am. Soc.* **35**, 1822. Ultraviolettes Absorptionsspektrum im Dampfzustand: Purvis, *Soc.* **107**, 503; in alkoh. Lösung: P.; Ley, v. Engelhardt, *Ph. Ch.* **74**, 39. Fluorescenz der alkoh. Lösung im Ultraviolett: L., v. E. Phosphorescenz in Alkohol bei ca. —190°: de Kowalski, de Dzierzbicki, *C. r.* **152**, 84. — Zur Hydrolyse durch Wasserstoffperoxyd (Kattwinkel, Wolffenstein, *B.* **37**, 3224) vgl. Dubsky, *J. pr.* [2] **93**, 140; McMaster, Langreck, *Am. Soc.* **39**, 105. Liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Alkohol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure auf 130—140° im Einschlußrohr 60% der berechneten Menge o-Toluylsäureäthylester; beim Kochen mit Alkohol und konz. Schwefelsäure entsteht o-Toluylsäureamid (Spiegel, *B.* **51**, 297).

2-Brommethyl-benzoesäure, 2^1-Brom-o-toluylsäure $C_8H_7O_2Br = CH_2Br \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Phthalid mit gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 100° im Einschmelzrohr (Salkind, *Ж.* **46**, 510; *C.* **1914** II, 1271). — Prismen. F: 147°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Ligroin, löslich in Äther und Aceton. — Geht bei der Einw. von Wasser bei 20° zu $^2/_3$ in Phthalid über; Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 0°: Sa., Ssemenow, *Ж.* **46**, 515; *C.* **1914** II, 1271. Phthalid entsteht ferner bei der Einw. von verd. Alkali; auch beim Erwärmen mit Aceton wird Bromwasserstoff abgespalten (Sa.).

Methylester $C_9H_9O_2Br = CH_2Br \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2^1-Brom-o-toluylsäure durch Überführung in das Chlorid und Umsetzung mit Methanol (Salkind, *Ж.* **46**, 511; *C.* **1914** II, 1271). — Zähe Flüssigkeit. D_4^{γ}: 1,4136; D_4^{α}: 1,3882. — Geht bei der Destillation unter vermindertem Druck in Phthalid über. — Greift die Schleimhäute an.

Äthylester $C_{10}H_{11}O_2Br = CH_2Br \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Liefert bei Einw. von Magnesium in Äther und nachfolgender Verseifung β-Oxy-$\alpha.\gamma$-bis-[2-carboxy-phenyl]-β-o-tolyl-propan, o-Toluylsäure und Phthalid (Salkind, Schmidt, *Ж.* **46**, 683; *C.* **1915** I, 833).

4-Nitro-2-methyl-benzoesäure, 4-Nitro-o-toluylsäure $C_8H_7O_4N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$ *(S. 471)*. *B.* Aus 4-Nitro-2-methyl-benzonitril durch Kochen mit starker Natronlauge (M. Mayer, *J. pr.* [2] **92**, 145) oder durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure und Eisessig auf etwa 165° (Gabriel, Thieme, *B.* **52**, 1089). — F: 152—153° (G., Th.), 151—152° (Franzen, Schneider, *J. pr.* [2] **90**, 551), 151° (M.).

4-Nitro-2-methyl-benzonitril $C_8H_6O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$. *B.* Aus 5-Nitro-2-amino-toluol durch Diazotieren und Umsetzen mit Kaliumkupfercyanür-Lösung (M. Mayer, *J. pr.* [2] **92**, 142; Gabriel, Thieme, *B.* **52**, 1089). — Farblose Blättchen (durch Sublimation); F: 100° (G., Th.). Gelbe Nadeln (aus Alkohol); F: 113—115° (M.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton, schwer in kaltem Alkohol und in heißem Wasser (M.). — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in siedender verdünnter Natronlauge 4-Nitro-phthalsäure (M.,

J. pr. [2] **92**, 149). Wird durch Zinnchlorür und Salzsäure zu 4-Amino-2-methyl-benzonitril reduziert (G., Th.). Gibt beim Kochen mit Natronlauge (M.) oder beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure und Eisessig (G., Th.) 4-Nitro-2-methyl-benzoesäure.

5-Nitro-2-methyl-benzoesäure-methylester $C_9H_9O_4N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 472)*. *B.* Man leitet bei Wasserbadtemperatur Chlorwasserstoff in eine Lösung von 5-Nitro-2-methyl-benzamid in Methanol (Pfeiffer, Matton, *B.* **44**, 1120). — Liefert beim Erhitzen mit Benzaldehyd und etwas Piperidin auf 200° 4-Nitro-stilben-carbonsäure-(2).

5-Nitro-2-methyl-benzamid $C_8H_8O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 472)*. Gibt mit Anisaldehyd bei Gegenwart von Piperidin bei 160° geringe Mengen von 4-Nitro-4'-methoxy-stilben-carbonsäure-(2)-amid (Pfeiffer, *B.* **49**, 2439).

5-Nitro-2-methyl-benzonitril $C_8H_6O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$ *(S. 472)*. *B.* Durch Zusatz von konz. Salpetersäure zu einer mit Eis-Kochsalz-Gemisch gekühlten Lösung von o-Tolunitril in konz. Schwefelsäure (Pfeiffer, *B.* **51**, 561). — Wird beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die heiße methylalkoholische Lösung nicht verändert (Pf., Matton, *B.* **44**, 1124). [Liefert mit Benzaldehyd ... (Ullmann, Gschwind, *B.* **41**, 2296)]; Umsetzung mit anderen aromatischen Aldehyden: Pf., *B.* **48**, 1796; **49**, 2433, 2440; **51**, 561.

6-Nitro-2-methyl-benzoesäure, 6-Nitro-o-toluylsäure $C_8H_7O_4N = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2) \cdot CO_2H$ [1]. *B.* Durch Zufügen von Kaliumnitrit-Lösung zu einer heißen schwefelsauren Lösung von 6-Nitro-2-methyl-benzamid (Gabriel, Thieme, *B.* **52**, 1079, 1084). — Farblose Nadeln oder schwach gelbliche Säulen. F: 151—152°. — Läßt sich durch Behandeln mit Methanol und Chlorwasserstoff nicht verestern. — $NaC_8H_6O_4N + 3^1/_2H_2O$. Wird bei 100° wasserfrei. — $AgC_8H_6O_4N$. Krystallpulver. — $Ba(C_8H_6O_4N)_2 + 3H_2O$.

6-Nitro-2-methyl-benzoesäuremethylester $C_9H_9O_4N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Nitro-2-methyl-benzoylchlorid und Methanol (Gabriel, Thieme, *B.* **52**, 1085). — Nadeln und Blättchen. F: 50°.

6-Nitro-2-methyl-benzoesäureäthylester $C_{10}H_{11}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 6-Nitro-2-methyl-benzoylchlorid und Alkohol (Gabriel, Thieme, *B.* **52**, 1085). — Öl.

[6-Nitro-2-methyl-benzoesäure]-anhydrid $C_{16}H_{12}O_7N_2 = [CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO]_2O$. *B.* Beim Aufbewahren einer äther. Lösung von rohem 6-Nitro-2-methyl-benzoylchlorid (Gabriel, Thieme, *B.* **52**, 1085). — Tafeln (aus Alkohol). F: 174°.

6-Nitro-2-methyl-benzoylchlorid $C_8H_6O_3NCl = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot COCl$. *B.* Durch Behandlung von 6-Nitro-2-methyl-benzoesäure mit Phosphorpentachlorid oder Thionylchlorid (Gabriel, Thieme, *B.* **52**, 1085). — Krystalle (aus Ligroin). F: 41°. — Das rohe Chlorid geht beim Aufbewahren der äther. Lösung in das Anhydrid (s. o.) über.

6-Nitro-2-methyl-benzamid $C_8H_8O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Erwärmen von 6-Nitro-2-methyl-benzonitril mit starker Schwefelsäure (Gabriel, Thieme, *B.* **52**, 1083). — Nadeln. F: 158°. — Gibt bei der Reduktion mit Ferrosulfat und Ammoniak 6-Amino-2-methyl-benzoesäure, bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 6-Amino-2-methyl-benzoesäure und 4-Methyl-$\beta.\gamma$-benzisoxazolon-(3) (Syst. No. 4278). Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphoniumjodid m-Toluidin. Wird beim Kochen mit 20%iger Salzsäure nicht verändert, beim Erhitzen mit Salzsäure auf 250° zersetzt. Liefert mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure 6-Nitro-2-methyl-benzoesäure.

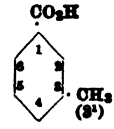
6-Nitro-2-methyl-benzonitril $C_8H_6O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$ [2]. *B.* Aus 3-Nitro-2-amino-toluol durch Diazotieren und Umsetzen mit Kaliumkupfercyanür-Lösung (Gabriel, Thieme, *B.* **52**, 1081). — Tafeln (aus Benzol). F: 109—110°. Sublimiert langsam auf dem Wasserbade in Blättchen. Löslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Gibt mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor 6-Amino-2-methyl-benzonitril. Gibt beim Erwärmen mit starker Schwefelsäure 6-Nitro-2-methyl-benzamid.

2-Methyl-thiobenzoesäure, Thio-o-toluylsäure $C_8H_8OS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot SH$ oder $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot OH$ *(S. 474)*. *B.* Durch Eintragen von o-Toluylsäurechlorid in alkoh. Kaliumhydrosulfid-Lösung (Sachs, Reid, *Am. Soc.* **38**, 2748). — Kp_{25}: 133°. D^{25}_{25}: 1,1451. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

2-Methyl-thiobenzoesäure-S-äthylester, Thio-o-toluylsäure-S-äthylester $C_{10}H_{12}OS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Aus thio-o-toluylsaurem Kalium und Äthylbromid (Sachs, Reid, *Am. Soc.* **38**, 2749). — Hellgelbes Öl. Kp_{15}: 133°. D^{25}_{25}: 1,0513. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. — Geschwindigkeit der Verseifung durch Wasser bei 200°: S., R., *Am. Soc.* **38**, 2752.

[1]) Die Angaben von M. Mayer (*J. pr.* [2] **92**, 156) über Bildung und Eigenschaften der 6-Nitro-2-methyl-benzoesäure konnten nicht bestätigt werden (Gabriel, Thieme, *B.* **52**, 1079).

[2]) Die Angaben von M. Mayer (*J. pr.* [2] **92**, 151) über 6-Nitro-2-methyl-benzonitril konnten nicht bestätigt werden (Gabriel, Thieme, *B.* **52**, 1079).



3. ***3-Methyl-benzol-carbonsäure-(1), 3-Methyl-benzoesäure, m-Toluylsäure*** $C_8H_8O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 475)*. Stellungsbezeichnung in den von „m-Toluylsäure" abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel. — *B.* Bei der Einw. von Sauerstoff auf m-Xylol bei Gegenwart von Wasser im Sonnenlicht (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **45**, 40; *R. A. L.* [5] **20** II, 675). Bildung des Nitrils s. bei diesem (S. 191). — F: 111—113° (AUWERS, ROTH, *A.* **373**, 245), 111° (C., S.), 110,5° (SIDGWICK, SPURRELL, DAVIES, *Soc.* **107**, 1207). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 922,5 kcal/Mol (AU., R.). Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, *Soc.* **107**, 968. Luminescenz unter der Einw. von Kathodenstrahlen und ultravioletttem Licht bei tiefer Temperatur: GOLDSTEIN, *C.* **1910** I, 2057; II, 65; **1911** II, 342, 586. Phosphorescenz in Alkohol bei ca. —190°: DE KOWALSKI, DE DZIERZBICKI, *C. r.* **152**, 84. Löslichkeit von m-Toluylsäure in Wasser zwischen 118,6° (3,1 g m-Toluylsäure in 100 g Lösung) und der kritischen Lösungstemperatur 162,2° (29,9 g) und Löslichkeit von Wasser in m-Toluylsäure zwischen 96,4° (10,7 g Wasser in 100 g Lösung) und der kritischen Lösungstemperatur: SID., SP., D.; vgl. FLASCHNER, RANKIN, *M.* **31**, 42. Thermische Analyse der binären Systeme mit Wasser: SID., SP., D.; F., R.; mit absol. Schwefelsäure (unbeständige Additionsverbindungen: $2C_8H_8O_2 + H_2SO_4$, F: ca. 79,5°; $C_8H_8O_2 + H_2SO_4$, F: ca. 63,5°): KENDALL, CARPENTER, *Am. Soc.* **36**, 2503; mit Chloressigsäure, Dichloressigsäure und Trichloressigsäure: K., *Am. Soc.* **36**, 1725; mit Pikrinsäure: K., *Am. Soc.* **38**, 1321; mit Dimethylpyron: K., *Am. Soc.* **36**, 1233. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 0—35°: WHITE, JONES, *Am.* **44**, 185; bei 35—65°: SMITH, J., *Am.* **50**, 36; in flüssigem Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff: ARCHIBALD, *J. Chim. phys.* **11**, 755, 759. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: 5,6—5,7 × 10^{-5} (WH., J.). Zur Dissoziation in Alkohol vgl. RIMBACH, HORSTERS, *Ph. Ch.* **88**, 234. — Liefert mit Brom in Bromoform 3-Brommethyl-benzoesäure (SALKIND, SSEMENOW, Ж. **46**, 512; *C.* **1914** II, 1271). Gleichgewichte bei der Veresterung mit Methanol, Äthylalkohol und Propylalkohol bei 200°: FREAS, REID, *Am. Soc.* **40**, 574. Geschwindigkeit der Veresterung mit Äthylmercaptan bei 200°: SACHS, REID, *Am. Soc.* **38**, 2752. — $NH_4C_8H_7O_2$. Hygroskopische Nadeln (aus Alkohol oder Aceton) (MCMASTER, GODLOVE, *Am. Soc.* **37**, 2182). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas schwerer in Aceton. Gibt an der Luft NH_3 ab. — $NaC_8H_7O_2$. F: ca. 310°; die Schmelze ist krystallinisch-flüssig (VORLÄNDER, HUTH, *B.* **43**, 3129, 3132; *Ph. Ch.* **75**, 642). — Kaliumsalz. Gibt eine krystallinisch-flüssige Schmelze (V., H.). Lösungsvermögen der wäßr. Lösung für organische Substanzen: NEUBERG, *Bio. Z.* **76**, 142.

m-Toluylsäuremethylester $C_9H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 475)*. Kp: 215° (MAILHE, *Bl.* [4] **23**, 237; *A. ch.* [9] **13**, 220). — Reagiert mit Ammoniak wie der Äthylester (s. u.).

m-Toluylsäureäthylester $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 476)*. Kp: 227° (MAILHE, *Bl.* [4] **23**, 237; *A. ch.* [9] **13**, 220); Kp_{25}: 133° (v. AUWERS, *A.* **408**, 252). $D_4^{n_a}$: 1,0265; $n_\alpha^{21,6}$: 1,5004; $n_\beta^{21,6}$: 1,505; $n_\gamma^{21,6}$: 1,5167; $n_\gamma^{21,6}$: 1,5272 (v. AU.). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch alkoh. Kalilauge bei 30°: MCCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* **107**, 158. Liefert mit Ammoniak beim Leiten über Al_2O_3 oder ThO_2 bei 480—490° m-Tolunitril (M., *C. r.* **166**, 122; *Bl.* [4] **23**, 237; *A. ch.* [9] **13**, 220).

m-Toluylsäurepropylester $C_{11}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. Kp: 240° (MAILHE, *Bl.* [4] **23**, 237; *A. ch.* [9] **13**, 220). — Reagiert mit Ammoniak wie der Äthylester (s. o.).

m-Toluylsäure-l-menthylester $C_{18}H_{26}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ *(S. 476)*. *B.* Aus m-Toluylsäurechlorid und l-Menthol (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1749). — Kp_{22}: 228—229°; D_4^{20}: 0,9946; D_4^{100}: 0,9352 (C., D.). $[\alpha]_{5461}^{20}$: —87,59°; $[\alpha]_D^{20}$: —85,63° (unverd.) (C., D.); $[\alpha]_D$: —88,5° (in Benzol; p = 5); Rotationsdispersion der Lösung in Benzol: KENYON, PICKARD, *Soc.* **107**, 52.

m-Toluylsäure-[4-nitro-benzylester] $C_{15}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus m-toluylsaurem Natrium und p-Nitro-benzylchlorid in verd. Alkohol (LYMAN, REID, *Am. Soc.* **39**, 703). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 86,6°.

m-Toluylsäureanhydrid $C_{16}H_{14}O_3 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO)_2O$ *(S. 476)*. *B.* Aus m-Toluylsäure durch Erwärmen mit Oxalylchlorid in Benzol (ADAMS, WIRTH, FRENCH, *Am. Soc.* **40**, 427). — F: 70°.

m-Toluylsäurechlorid, m-Toluylchlorid $C_8H_7OCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ *(S. 477)*. Kp_{21}: 136—138° (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1749).

α-[Methyl-m-toluyl-amino]-isobuttersäure $C_{12}H_{17}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Nitril (S. 191) durch Auflösen in kalter konzentrierter Schwefelsäure (IMMENDÖRFER, *B.* **48**, 614). — Krystalle (aus Essigester oder Alkohol). F: 169°.

Nitril $C_{13}H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$. *B.* Aus α-Methylamino-isobuttersäurenitril und m-Toluylsäurechlorid in Gegenwart von Kaliumcarbonat (IMMENDÖRFER, *B.* **48**, 614). — Platten (aus Alkohol). F: 86°.

[α-(Methyl-m-toluyl-amino)-isobutyryl]-malonsäuredimethylester $C_{18}H_{23}O_6N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Man führt α-[Methyl-m-toluyl-amino]-isobuttersäure in das Chlorid über und setzt dieses in benzolischer Lösung bei 38° mit Natrium-malonsäuredimethylester um (IMMENDÖRFER, *B.* **48**, 614). — Fast farblose Nadeln (aus Ligroin). F: 112—114°. — Gibt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure 1.2.2-Trimethyl-5-m-tolyl-pyrrolon-(3).

m-Toluylsäurenitril, m-Tolunitril $C_8H_7N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CN$ *(S. 477)*. *B.* Beim Überleiten von Estern der m-Toluylsäure mit Ammoniak über Al_2O_3 oder ThO_2 bei 480° bis 490° (MAILHE, *C. r.* **166**, 122; *Bl.* [4] **23**, 237; *A. ch.* [9] **13**, 220). Man erhitzt N.N'-Di-m-tolyl-thioharnstoff oder m-Tolylsenföl in Maschinenöl mit Eisenpulver auf 280° (BAYER & Co., D. R. P. 259363, 259364; *C.* **1913** I, 1741; *Frdl.* **11**, 203, 204). Bei der Einw. von Chlorcyan auf m-Tolylmagnesiumbromid (GRIGNARD, BELLET, COURTOT, *A. ch.* [9] **4**, 45). — D_4^{20}: 1,0316; D_4^{45}: 1,0122; D_4^{75}: 0,9872 (TURNER, MERRY, *Soc.* **97**, 2075). Oberflächenspannung zwischen 20° (36,79 dyn/cm) und 75° (31,22 dyn/cm): T., ME.; vgl. MORGAN, CHAZAL, *Am. Soc.* **35**, 1822. Ultraviolettes Absorptionsspektrum im Dampfzustand und in Lösung: PURVIS, *Soc.* **107**, 503. Phosphorescenz in Alkohol bei ca. —190°: DE KOWALSKI, DE DZIERZBICKI, *C. r.* **152**, 84. — Liefert mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel m-Xylol und Amine (MAILHE, *Bl.* [4] **23**, 237; *A. ch.* [9] **13**, 220). Bei längerer Belichtung eines Gemisches von m-Tolunitril und Benzophenon entsteht neben Benzpinakon eine bei 156—157° schmelzende Substanz (PATERNÒ, *G.* **44**, I, 254).

3-Brommethyl-benzoesäure, 3¹-Brom-m-toluylsäure $C_8H_7O_2Br = CH_2Br \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus m-Toluylsäure und Brom in Bromoform (SALKIND, SSEMENOW, Ж. **46**, 512; *C.* **1914** II, 1271). — Krystalle (aus Alkohol). F: 151—152°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat Isophthalsäure. Geschwindigkeit der Einw. von Wasser bei 50°: S., Ss. — Greift die Haut an.

Äthylester $C_{10}H_{11}O_2Br = CH_2Br \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Kp_{10}: 160—161° (SALKIND, SSEMENOW, Ж. **46**, 512; *C.* **1914** II, 1271). — Durch Umsetzung mit Magnesium in Äther und nachfolgende Verseifung erhält man β-Oxy-α.γ-bis-[3-carboxy-phenyl]-β-m-tolyl-propan (Syst. No. 1152) (Sa., SCHMIDT, Ж. **46**, 685; *C.* **1915** I, 833).

2-Jod-3-methyl-benzoesäure, 2-Jod-m-toluylsäure $C_8H_7O_2I = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Amino-3-methyl-benzoesäuremethylester durch Diazotieren, Umsetzen mit Kaliumjodid und Verseifen des entstandenen Methylesters (MAYER, *B.* **44**, 2303). — Nadeln (aus Benzol oder Methanol). Erweicht bei 135°, schmilzt bei 145—146°.

Methylester $C_9H_9O_2I = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* s. o. — Liefert beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 220° und nachfolgenden Verseifen 6.6'-Dimethyl-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2') (M., *B.* **44**, 2303).

4-Jod-3-methyl-benzoesäure, 4-Jod-m-toluylsäure $C_8H_7O_2I = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot CO_2H$ *(S. 480)*. *B.* Durch Oxydation von 6-Jod-1-methyl-3-äthyl-benzol mit Chromsäure (WILLGERODT, JAHN, *A.* **385**, 328). — F: 214°.

2-Nitro-3-methyl-benzoesäure, 2-Nitro-m-toluylsäure $C_8H_7O_4N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$ *(S. 480)*. *B.* Zur Bildung bei der Nitrierung von m-Toluylsäure vgl. WHEELER, HOFFMAN, *Am.* **44**, 122, 508; **45**, 445. — F: 219—220° (GABRIEL, THIEME, *B.* **52**, 1091), 219° (WH., H.). — Gibt bei der Reduktion mit Ferrosulfat und Ammoniak 2-Amino-3-methyl-benzoesäure; bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entstehen daneben beträchtliche Mengen o-Toluidin (WH., H.).

2-Nitro-3-methyl-benzamid $C_8H_8O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 481)*. *B.* Aus 2-Nitro-3-methyl-benzoesäure durch aufeinanderfolgende Einw. von PCl_5 und Ammoniumcarbonat (WHEELER, HOFFMAN, *Am.* **44**, 123; vgl. *Am.* **44**, 508). — Prismen (aus Alkohol). F: 190° (WH., H.), 192° (GABRIEL, THIEME, *B.* **52**, 1091). Leicht löslich in Alkohol, mäßig in heißem Wasser (WH., H.). — Liefert beim Kochen mit Thionylchlorid 2-Nitro-3-methyl-benzonitril (G., TH.).

2-Nitro-3-methyl-benzonitril $C_8H_6O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$ *(S. 481)*. *B.* Aus 2-Nitro-3-methyl-benzamid durch Kochen mit Thionylchlorid (GABRIEL, THIEME, *B.* **52**, 1091). — Bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (G., TH.) oder Ammoniumsulfid (JÜRGENS, *B.* **40**, 4411; G., TH.) erhält man 2-Amino-3-methyl-benzamid, bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (G., TH.) 2-Amino-3-methyl-benzonitril.

S. 481. Z. 28 v. o. statt „2-Amino-3-methyl-benzoesäure" lies „2-Amino-3-methyl-benzamid".

4 - Nitro - 3 - methyl - benzoesäure, 4 - Nitro - m - toluylsäure $C_8H_7O_4N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$ *(S. 481)*. *B.* Bei der Oxydation von 4-Nitro-3-methyl-benzaldehyd mit Chromschwefelsäure (SUIDA, *M.* **33**, 1282). — F: 216—218° (S.), 219° (WEGSCHEIDER, *M.* **37**, 244). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: W. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3{,}1 \times 10^{-4}$ (W.).

4-Nitro-3-methyl-benzonitril $C_8H_6O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$ *(S. 481)*. *B.* Aus 6-Nitro-3-amino-toluol durch Diazotieren und Umsetzen mit Kaliumkupfercyanür-Lösung (GABRIEL, THIEME, *B.* **52**, 1090). — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure 4-Amino-3-methyl-benzonitril.

5 - Nitro - 3 - methyl - benzoesäure, 5 - Nitro - m - toluylsäure $C_8H_7O_4N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$ *(S. 482)*. *B.* {Beim Erhitzen .... (MÜLLER, *B.* **42**, 433)}; hierbei muß Salpetersäure von der Dichte 1,3—1,35 benutzt werden (GABRIEL, THIEME, *B.* **52**, 1090 Anm. 2).

5 - Nitro - 3 - methyl - benzoylchlorid $C_8H_6O_3NCl = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot COCl$. *B.* Aus 5-Nitro-3-methyl-benzoesäure durch Kochen mit Thionylchlorid (GABRIEL, THIEME, *B.* **52**, 1090). — Krystallinisch. Schmilzt unterhalb 100°.

5-Nitro-3-methyl-benzamid $C_8H_8O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 5-Nitro-3-methyl-benzoylchlorid und Ammoniak in Äther (GABRIEL, THIEME, *B.* **52**, 1091). — Nadeln (aus Wasser). F: 164—165°. Leicht löslich in heißem Alkohol, sehr schwer in kaltem Äther. — Gibt beim Kochen mit Thionylchlorid 5-Nitro-3-methyl-benzonitril.

5-Nitro-3-methyl-benzonitril $C_8H_6O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$. *B.* Beim Kochen von 5-Nitro-3-methyl-benzamid mit Thionylchlorid (GABRIEL, THIEME, *B.* **52**, 1091). — Nadeln (aus Ligroin). F: 104—105°.

6-Nitro-3-methyl-benzonitril $C_8H_6O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$ *(S. 482)*. *B.* Zur Bildung durch Nitrieren von m-Tolunitril (FINDEKLEE, *B.* **38**, 3544) vgl. PFEIFFER, *B.* **51**, 559. — F: 92—93°. — Liefert mit Benzaldehyd bei Gegenwart von etwas Piperidin bei 150° 4-Nitro-3-cyan-stilben.

4. ***4-Methyl-benzol-carbonsäure-(1), 4-Methyl-benzoesäure, p-Toluylsäure*** $C_8H_8O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 483)*. Stellungsbezeichnung in den von „p-Toluylsäure" abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel. — *B.* Aus Toluol durch Umsetzung mit Oxalylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 und nachfolgende Verseifung (LIEBERMANN, *B.* **45**, 1204). Durch Erhitzen von p-Bromtoluol mit Kaliumcyanid und Cuprocyanid in verd. Alkohol auf ca. 200° (ROSENMUND, STRUCK, *B.* **52**, 1752). Bei der Einw. von Sauerstoff auf p-Xylol in Gegenwart von Wasser im Sonnenlicht (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **45**, 40; *R. A. L.* [5] **20** II, 675). In geringer Menge bei der Einw. von Sauerstoff auf p-Xylol in Gegenwart von o-, m- oder p-Nitro-toluol und Wasser im Sonnenlicht (SUIDA, *B.* **47**, 469). Neben anderen Produkten bei der Oxydation von p-Xylol mit MnO_2 und 65%iger Schwefelsäure bei 20—25° (WEGSCHEIDER, SUIDA, *M.* **33**, 1003). Neben anderen Produkten bei der Belichtung von p-Toluylaldehyd in Gegenwart von Jod (MASCARELLI, RUSSI, *R. A. L.* [5] **19** II, 241; *G.* **42** I, 94). — F: 181° (C., SI.), 180,2° (KENDALL, CARPENTER, *Am. Soc.* **36**, 2503), 179—181° (SU.), 179,4° (FLASCHNER, RANKIN, *M.* **31**, 43), 176,8° (SIDGWICK, SPURRELL, DAVIES, *Soc.* **107**, 1207). Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, *Soc.* **107**, 968. Phosphorescenz in Alkohol bei ca. —190°: DE KOWALSKI, DE DZIERZBICKI, *C. r.* **152**, 84. Die bei 25° gesättigte wäßr. Lösung ist 0,0031 n (SID., *C.* **1910** I, 1829). Löslichkeit von p-Toluylsäure in Wasser zwischen 150,9° (10,1 g in 100 g Lösung) und der kritischen Lösungstemperatur 159,1° (30,1 g) und von Wasser in p-Toluylsäure zwischen 152,6° (39,4 g Wasser in 100 g Lösung) und der kritischen Lösungstemperatur: SID., SP., D.; vgl. FL., R. Löslichkeit in der wäßr. Lösung des Natriumsalzes: SID., *C.* **1910** I, 1829. Thermische Analyse der binären Systeme mit Wasser: FL., R.; SID., SP., D.; mit absol. Schwefelsäure (unbeständige Additionsverbindung): KENDALL, CARPENTER, *Am. Soc.* **36**, 2503; mit Chloressigsäure, Dichloressigsäure und Trichloressigsäure: K., *Am. Soc.* **36**, 1726; mit Dimethylpyron: K., *Am. Soc.* **36**, 1233. Kryoskopisches Verhalten in absol. Schwefelsäure: ODDO, CASALINO, *G.* **47** II, 207. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 0—35°: WHITE, JONES, *Am.* **44**, 186; bei 35—65°: SMITH, JONES, *Am.* **50**, 36; in Alkohol bei 15°, 25° und 35°: LLOYD, WIESEL, JONES, *Am. Soc.* **38**, 127; in flüssigem Bromwasserstoff: ARCHIBALD, *J. Chim. phys.* **11**, 755. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4{,}3—4{,}4 \times 10^{-5}$ (WE., J.). Zur Dissoziation in Alkohol vgl. RIMBACH, HORSTERS, *Ph. Ch.* **88**, 284. — Gibt bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig flüssige Hexahydro-p-toluylsäure (WILLSTÄTTER, JAQUET, *B.* **51**, 777). Gleichgewichte bei der Veresterung mit Methanol, Äthylalkohol und Propylalkohol bei 200°: FREAS, REID, *Am. Soc.* **40**, 575. Geschwindigkeit der Veresterung mit Äthylmercaptan bei 200°: SACHS, R., *Am. Soc.* **38**, 2752. — $NH_4C_8H_7O_2$.

Etwas hygroskopische Nadeln (aus Alkohol) (McMaster, Godlove, *Am. Soc.* **37**, 2182). Löslich in Wasser, Alkohol und Aceton. Wird durch Wasser allmählich hydrolysiert. — $NaC_8H_7O_2$. Schmelzerscheinungen: Vorländer, Huth, *B.* **43**, 3129. Lösungsvermögen der wäßr. Lösung für p-Toluylsäure: Sidgwick, *C.* **1910** I, 1829. — $KC_8H_7O_2$. Gibt unter Zersetzung eine krystallinisch-flüssige Schmelze (V., H.).

p-Toluylsäuremethylester $C_9H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 484)*. Krystalle (aus verd. Methanol). F: 33,2° (Kendall, Booge, *Am. Soc.* **38**, 1723). Dielektr.-Konst. bei 33° ($\lambda = \infty$): 4,28 (Cauwood, Turner, *Soc.* **107**, 282). Thermische Analyse des Systems mit Trichloressigsäure: K., B. — Liefert bei der thermischen Zersetzung an einem glühenden Platindraht Dibenzyl-dicarbonsäure-(4.4')-dimethylester und (in mit steigender Temperatur zunehmender Menge) Stilben-dicarbonsäure-(4.4')-dimethylester (H. Meyer, Hofmann, *M.* **38**, 357). Reagiert mit Ammoniak wie der Äthylester (s. u.). — Verbindung mit Trichloressigsäure $C_9H_{10}O_2 + C_2HO_2Cl_3$. Tafeln. F: 9° (K., B., *Am. Soc.* **38**, 1723). Bildet mit den beiden Komponenten Eutektika.

p-Toluylsäureäthylester $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 484)*. Kp_{22}: 122° (v. Auwers, *B.* **45**, 2780); Kp_{12}: 110° (Curtius, Melsbach, *J. pr.* [2] **81**, 539). $D_4^{15,5}$: 1,0269; $n_\alpha^{15,5}$: 1,5042; $n_D^{15,5}$: 1,5089; $n_\beta^{15,5}$: 1,5211; $n_\gamma^{15,5}$: 1,5318 (v. Au.). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch alkoh. Kalilauge bei 30°: McCombie, Scarborough, *Soc.* **107**, 159. Liefert mit Ammoniak beim Leiten über Al_2O_3 oder ThO_2 bei 480—490° p-Tolunitril (Mailhe, *C. r.* **166**, 37; *Bl.* [4] **23**, 237; *A. ch.* [9] **13**, 220).

p-Toluylsäureisoamylester $C_{13}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Kp: 271° (Mailhe, *Bl.* [4] **23**, 237; *A. ch.* [9] **13**, 220). — Reagiert mit Ammoniak wie der Äthylester.

p-Toluylsäure-l-menthylester $C_{18}H_{26}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ *(S. 484)*. *B.* Aus p-Toluylsäurechlorid und l-Menthol (Cohen, Dudley, *Soc.* **97**, 1749). — Krystalle. F: 40—41°; Kp_{11}: 196—198°; D_4^{20}: 0,9937 (unterkühlt); D_4^{100}: 0,9336 (C., D.). $[\alpha]_D^{20}$: —89,93°; $[\alpha]_D^{100}$: —86,56° (unverd.) (C., D.); $[\alpha]_D^{20}$: —95,2° (in Chloroform; c = 5), —95,4° (in Chloroform; c = 2,5) (Hilditch, *Soc.* **99**, 233).

p-Toluylsäure-phenylester $C_{14}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$ *(S. 484)*. *B.* Man erwärmt ein Gemisch aus p-Toluylsäure, Phenol und $POCl_3$ auf 75° (Titherley, Stubbs, *Soc.* **105**, 304). — Krystalle (aus Alkohol). F: 83°. — Liefert mit Benzamidin in Alkohol N-p-Toluyl-benzamidin.

p-Toluylsäure-[4-nitro-benzylester] $C_{15}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus p-toluylsaurem Natrium und p-Nitro-benzylbromid in verd. Alkohol (Lyons, Reid, *Am. Soc.* **39**, 1736). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 104,5°.

p-Toluylsäure-[4-methyl-benzylester] $C_{16}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Belichtung von p-Toluylaldehyd in Gegenwart von Jod (Mascarelli, Russi, *R. A. L.* [5] **19** II, 242; *G.* **42** I, 95). Aus p-Toluylsäurechlorid und p-Tolylcarbinol in alkal. Lösung (M., R.). — Kp_{20-21}: 224—228°; Kp_{15}: 213—217°.

p-Toluylsäureanhydrid $C_{16}H_{14}O_3 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO)_2O$ *(S. 485)*. *B.* Aus p-Toluylsäure durch Erwärmen mit Oxalylchlorid in Benzol (Adams, Wirth, French, *Am. Soc.* **40**, 427). — F: 94°.

p-Toluylsäure-[β-chloracetamino-äthylester] $C_{12}H_{14}O_3NCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus β-Chloracetamino-äthylalkohol und p-Toluylsäurechlorid in Äther oder Chloroform bei Gegenwart von Pyridin (Jacobs, Heidelberger, *J. biol. Chem.* **21**, 409). — Nadeln (aus Toluol). F: 106—107,5° (korr.). — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 314.

p-Toluylsäurechlorid, p-Toluylchlorid $C_8H_7OCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ *(S. 486)*. Gibt mit Chlor bei erhöhter Temperatur 4¹-Chlor-p-toluylsäurechlorid (BASF, D. R. P. 239311, 240835; *C.* **1911** II, 1394, 1843; *Frdl.* **10**, 118, 140).

p-Toluylsäureamid $C_8H_9ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 486)*. *B.* Aus p-Tolunitril durch Einw. von 15%igem Wasserstoffperoxyd in schwach alkal. Lösung bei 65° (McMaster, Langreck, *Am. Soc.* **39**, 106). — Nadeln (aus Alkohol). F: 155° (McM., L.). — Liefert mit Chlorwasserstoff bei 140—150° geringe Mengen p-Toluylsäure, p-Toluylsäurechlorid, p-Tolunitril und 4.4'-Dimethyl-dibenzamid (Titherley, Holden, *Soc.* **101**, 1878). Gibt mit 1 Mol Benzotrichlorid bei 140° geringe Mengen p-Toluylsäurechlorid, p-Toluylsäure, p-Tolunitril, 4.4'-Dimethyl-dibenzamid, N-p-Toluyl-benzamid, Benzoylchlorid, Benzoesäure und Benzonitril (T., H., *Soc.* **101**, 1886). Bei der Einw. von Benzoylchlorid bei 140° entstehen N-p-Toluyl-benzamid, p-Tolunitril, p-Toluylsäure, Benzoesäure und etwas Benzonitril (T., H., *Soc.* **101**, 1877). — $C_8H_9ON + HCl$. Unlöslich in Benzol (T., H., *Soc.* **101**, 1877, 1886).

N-Benzoyl-p-toluylsäureamid, N-p-Toluyl-benzamid $C_{15}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 487)*. *B.* Durch Erwärmen von N-p-Toluyl-benzamidin mit verd. Salzsäure auf 70° (TITHERLEY, STUBBS, *Soc.* **105**, 305). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 119°. — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch 0,1 n-Natronlauge bei 15°: T., ST., *Soc.* **105**, 306.

N-p-Toluyl-benzamidin $C_{15}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus p-Toluylsäurephenylester und Benzamidin in Alkohol bei 50° (TITHERLEY, STUBBS, *Soc.* **105**, 304). — Nadeln (aus Petroläther). F: 111°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton. — Liefert beim Erwärmen mit verd. Salzsäure N-Benzoyl-p-toluylsäureamid. — Hydrochlorid. F: 218°. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Chloroform, sehr wenig löslich in Aceton.

α-[Methyl-p-toluyl-amino]-isobuttersäure $C_{13}H_{17}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Nitril (s. u.) durch Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure (IMMENDÖRFER, *B.* **48**, 613). — Platten (aus Alkohol). F: 205°.

Nitril $C_{13}H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$. *B.* Aus α-Methylamino-isobuttersäurenitril und p-Toluylsäurechlorid in Natriumbicarbonat-Lösung (IMMENDÖRFER, *B.* **48**, 613). — Platten und Prismen (aus Alkohol). F: 133°.

[α-(Methyl-p-toluyl-amino)-isobutyryl]-malonsäuredimethylester $C_{18}H_{23}O_6N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Man führt α-[Methyl-p-toluyl-amino]-isobuttersäure durch Behandlung mit Thionylchlorid in das Chlorid über und setzt dieses mit Natrium-malonsäuredimethylester in Benzol um (IMMENDÖRFER, *B.* **48**, 613). — Gelbliche Platten (aus Ligroin). F: 98—103°. — Gibt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure 1.2.2-Trimethyl-5-p-tolyl-pyrrolon-(3).

p-Toliminoäthyläther, p-Tolenyliminoäthyläther $C_{10}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$ *(S. 488)*. Gleichgewicht der Reaktion $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5 \rightleftharpoons CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CN + C_2H_5 \cdot OH$ in Gegenwart von Natriumäthylat bei 25°: MARSHALL, ACREE, *Am.* **49**, 138.

p-Toluylsäurenitril, p-Tolunitril $C_8H_7N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CN$ *(S. 489)*. *B.* Neben p-Toluylcyanid beim Einleiten von Dicyan in ein Gemisch von Toluol und $AlCl_3$ bei 40° und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit eiskalter verd. Salzsäure (VORLÄNDER, *B.* **44**, 2460). Aus Toluol und frisch dargestelltem Bromcyan in Gegenwart von $AlCl_3$, neben sehr wenig o-Tolunitril (KARRER, ZELLER, *Helv.* **2**, 484). Bei der Einw. von Chlorcyan auf p-Tolylmagnesiumbromid (GRIGNARD, BELLET, COURTOT, *A. ch.* [9] **4**, 45). Aus Estern der p-Toluylsäure und Ammoniak beim Leiten über Al_2O_3 oder ThO_2 bei 480—490° (MAILHE, *C. r.* **166**, 37; *Bl.* [4] **23**, 237; *A. ch.* [9] **13**, 220). Man erhitzt N.N'-Di-p-tolyl-thioharnstoff in Paraffinöl mit Eisenpulver auf 280° (BAYER & Co., D. R. P. 259363; *C.* **1913** I, 1741; *Frdl.* **11**, 203). — Darstellung aus diazotiertem p-Toluidin: L. GATTERMANN, Die Praxis des organischen Chemikers, 22. Aufl. von H. WIELAND [Berlin-Leipzig 1930], S. 278; Organic Syntheses **4** [New York 1925], S. 69. — Kritische Temperatur: 450° (RADICE, vgl. GUYE, MALLET, *Arch. Sc. phys. nat. Genève* [4] **13** [1902], 40 Anm. 2). D_4^{20}: 0,9785; D_4^{45}: 0,9640; D_4^{70}: 0,9512; D_4^{95}: 0,9390 (TURNER, MERRY, *Soc.* **97**, 2075). Oberflächenspannung zwischen 30° (36,51 dyn/cm) und 75° (31,54 dyn/cm): T., ME.; vgl. MORGAN, CHAZAL, *Am. Soc.* **35**, 1822. Ultraviolettes Absorptionsspektrum im Dampfzustand: PURVIS, *Soc.* **107**, 503; in alkoh. Lösung: P.; LEY, v. ENGELHARDT, *Ph. Ch.* **74**, 39. Fluorescenz der alkoh. Lösung im Ultraviolett: L., v. E. Phosphorescenz in Alkohol bei ca. —190°: DE KOWALSKI, DE DZIERZBICKI, *C. r.* **152**, 84. — [p-Tolunitril liefert bei der Hydrierung .... (FRÉBAULT, *C. r.* **140**, 1037)]; bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel bei 180° erhielt MAILHE (*Bl.* [4] **23**, 237; *A. ch.* [9] **13**, 220) p-Xylol und geringe Mengen p-Tolubenzylamin und Di-p-tolubenzyl-amin. Zur Nitrierung (BANSE, *B.* **27**, 2161) vgl. PFEIFFER, *B.* **51**, 563; erhitzt man eine Lösung von p-Tolunitril in Salpeterschwefelsäure nach Zusatz von etwas Kaliumnitrit zum Sieden, so erhält man 3-Nitro-4-methyl-benzoesäure und in etwas geringerer Menge 3.5-Dinitro-4-methyl-benzoesäure (PF.). p-Tolunitril liefert bei der Einw. von 15%igem Wasserstoffperoxyd in schwach alkal. Lösung bei 65° p-Toluylsäureamid (MCMASTER, LANGRECK, *Am. Soc.* **39**, 106). Gleichgewicht der Reaktion $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CN + C_2H_5 \cdot OH \rightleftharpoons CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$ bei Gegenwart von Natriumäthylat bei 25°: MARSHALL, ACREE, *Am.* **49**, 138. Einwirkung des Sonnenlichts auf Gemische von p-Tolunitril mit Acetophenon und Benzophenon: PATERNÒ, *G.* **44** I, 252. p-Tolunitril liefert mit Benzylmagnesiumchlorid in Äther auf dem Wasserbad p-Tolyl-benzyl-keton; führt man die Reaktion in Xylol + Äther auf dem Wasserbad aus, so erhält man neben wenig p-Tolyl-benzyl-keton und wenig Dibenzyl hauptsächlich p-Tolyl-[α.β-diphenyl-äthyl]-keton (TURNER, *Soc.* **107**, 1482).

p-Tolamidin, p-Tolenylamidin $C_8H_{10}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ *(S. 489)*. *B.* Das Nitrat entsteht aus p-Tolenyliminoäthyläther und Ammoniumnitrat (BERNTON, *C.* **1919** III, 329). — $C_8H_{10}N_2 + HNO_3$. F: 154—155°. Krystallisiert aus Wasser nicht mit $2H_2O$ (GLOCK, *B.* **21**, 2654), sondern mit $1H_2O$ (B.).

p-Toluylsäurehydrazid, p-Toluylhydrazin $C_8H_{10}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ *(S. 494)*. Geht bei der Einw. von verdünnter wäßriger Natronlauge in p-Toluylaldehyd-p-toluylhydrazon (s. u.) über (CURTIUS, MELSBACH, *J. pr.* [2] **81**, 540).

p-Toluylsäure-[4-methyl-benzalhydrazid], p-Toluylaldehyd-p-toluylhydrazon $C_{16}H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluylsäurehydrazid durch Einw. von verdünnter wäßriger Natronlauge oder durch Umsetzung mit p-Toluylaldehyd in Wasser (CURTIUS, MELSBACH, *J. pr.* [2] **81**, 540). — Nadeln (aus Alkohol). F: 201—202° bezw. 204—205°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in heißem Alkohol.

4-Chlormethyl-benzoesäure, 4^1-Chlor-p-toluylsäure, Benzylchlorid-p-carbonsäure $C_8H_7O_2Cl = CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 498)*. *B.* Man chloriert p-Toluylsäurechlorid bei erhöhter Temperatur und verseift das entstandene Chlorid mit konz. Schwefelsäure bei 0—5° (BASF, D. R. P. 239311, 240835; *C.* **1911** II, 1394, 1843; *Frdl.* **10**, 118, 140). — F: 190—192° (Zers.) bezw. 195°. Fast unlöslich in kaltem Wasser.

Chlorid $C_8H_6OCl_2 = CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* s. o. — Kp_{22}: 150—155° (BASF, D. R. P. 239311; *C.* **1911** II, 1394; *Frdl.* **10**, 118).

4-Chlormethyl-benzonitril, 4^1-Chlor-p-tolunitril, 4-Cyan-benzylchlorid $C_8H_6NCl = CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot CN$ *(S. 498)*. F: 78° (BASF, D. R. P. 240835; *C.* **1911** II, 1843; *Frdl.* **10**, 140). — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 314.

4-Dichlormethyl-benzoesäuremethylester, $4^1.4^1$-Dichlor-p-toluylsäuremethylester $C_9H_8O_2Cl_2 = CHCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus $4^1.4^1$-Dichlor-p-toluylsäurechlorid und Methanol in Gegenwart von Calciumcarbonat (WEGSCHEIDER, SUIDA, *M.* **33**, 1026). Entsteht anscheinend beim Behandeln von Terephthalaldehydsäuremethylester mit PCl_5 (W., S.). — Krystalle (aus Petroläther). F: 32—35°. Sehr leicht löslich in allen Lösungsmitteln außer Wasser. — Beim Verseifen mit Kalilauge oder Salzsäure wird das Chlor zum großen Teil abgespalten. Wird beim Kochen mit Silberoxyd und Methyljodid oder mit Natriummethylat in Benzol nicht verändert.

4-Dichlormethyl-benzoylchlorid, $4^1.4^1$-Dichlor-p-toluylsäurechlorid $C_8H_5OCl_3 = CHCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Aus Terephthalaldehydsäure und PCl_5 auf dem Wasserbad (WEGSCHEIDER, SUIDA, *M.* **33**, 1026). — Nicht ganz rein erhalten. Krystalle. F: 50—52°. — Spaltet beim Kochen mit Natriummethylat-Lösung nur einen Teil des Chlors ab.

4-Dichlormethyl-benzonitril, $4^1.4^1$-Dichlor-p-tolunitril, 4-Cyan-benzalchlorid $C_8H_5NCl_2 = CHCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$ *(S. 499)*. Liefert mit benzolsulfinsaurem Natrium in Alkohol Phenyl-[α-chlor-4-cyan-benzyl]-sulfon (Syst. No. 1289) (TROEGER, MÜLLER, *Ar.* **252**, 54).

2-Brom-4-methyl-benzonitril $C_8H_6NBr = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot CN$ *(S. 499)*. Liefert mit Salpetersäure (*D*: 1,52) bei Eiskühlung 6-Brom-3-nitro-4-methyl-benzonitril (BORSCHE, STACKMANN, MAKAROFF-SEMLJANSKI, *B.* **49**, 2235).

4-Brommethyl-benzoesäure, 4^1-Brom-p-toluylsäure $C_8H_7O_2Br = CH_2Br \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus p-Toluylsäure und Brom in Bromoform (SALKIND, *Ж.* **46**, 508; *C.* **1914** II, 1271). — Schwach riechende Blättchen (aus Aceton). F: 223°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Terephthalsäure (SA.). Geschwindigkeit der Einw. von Wasser bei 50°: SA., SSEMENOW, *Ж.* **46**, 514; *C.* **1914** II, 1271. Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Schwefelsäure 4-Äthoxymethyl-benzoesäureäthylester (SA.). — Greift die Haut an (SA.).

Methylester $C_9H_9O_2Br = CH_2Br \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Chlorid bei kurzem Erwärmen mit Methanol (SALKIND, *Ж.* **46**, 510; *C.* **1914** II, 1271). — Nadeln (aus Petroläther). F: 53—53,5°. Kp_{17}: 160—161°.

Chlorid $C_8H_6OClBr = CH_2Br \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Aus 4^1-Brom-p-toluylsäure und Phosphorpentachlorid (SALKIND, *Ж.* **46**, 510; *C.* **1914** II, 1271). — Scharf riechende Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 56°.

3-Jod-4-methyl-benzoesäure, 3-Jod-p-toluylsäure $C_8H_7O_2I = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot CO_2H$ *(S. 501)*. *B.* Durch Kochen von 3-Jod-4-methyl-benzonitril mit 15%iger Natronlauge (KENNER, WITHAM, *Soc.* **103**, 235). — Krystalle (aus Alkohol). F: 205—206°.

3-Jod-4-methyl-benzoesäuremethylester $C_9H_9O_2I = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Krystalle. F: 28°; Kp_{23}: 194° (KENNER, WITHAM, *Soc.* **103**, 235). — Gibt beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 260° 2.2'-Dimethyl-diphenyl-dicarbonsäure-(5.5')-dimethylester.

3-Jod-4-methyl-benzoesäureäthylester $C_{10}H_{11}O_2I = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Kp_{175}: 242° (KENNER, WITHAM, *Soc.* **103**, 236). — Reagiert mit Kupferpulver wie der Methylester.

3-Jod-4-methyl-benzamid $C_8H_8ONI = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot CO \cdot NH_2$. Blättchen (aus Alkohol). F: 167° (KENNER, WITHAM, *Soc.* **103**, 236).

3-Jod-4-methyl-benzonitril $C_8H_6NI = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot CN$. *B.* Aus *3*-Amino-4-methyl-benzoesäure-nitril durch Diazotieren und Umsetzen mit Kaliumjodid (KENNER, WITHAM, *Soc.* **103**, 235). — Krystalle (aus Essigester). F: 57,5°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und heißem Alkohol. — Gibt beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 260° 2.2'-Dimethyl-diphenyl-dicarbonsäure-(5.5')-dinitril.

3-Jod-4-methyl-benzhydrazid $C_8H_9ON_2I = CH_3 \cdot C_6H_3I \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. Prismen (aus Alkohol). F: 151° (KENNER, WITHAM, *Soc.* **103**, 236). Leicht löslich in Chloroform, schwer in Äther und Petroläther.

4-Jodmethyl-benzoesäure, 4^1-Jod-p-toluylsäure $C_8H_7O_2I = CH_2I \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4^1-Brom-p-toluylsäure und Natriumjodid in Aceton (KNOLL & Co., D. R. P. 230172; *C.* **1911 I**, 359; *Frdl.* **10**, 1136). — Krystalle (aus Aceton). F: 335°.

3-Nitro-4-methyl-benzoesäure, 3-Nitro-p-toluylsäure $C_8H_7O_4N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$ *(S. 502)*. *B.* Beim Erhitzen von p-Tolunitril mit Salpeterschwefelsäure und etwas Kaliumnitrit (PFEIFFER, *B.* **51**, 563). Aus 2-Nitro-4-carboxy-phenylessigsäure beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt (BORSCHE, STACKMANN, MAKAROFF-SEMLJANSKI, *B.* **49**, 2225) oder beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 120° (FILETI, CAIROLA, *G.* **22 II**, 391). Entsteht anscheinend bei der Einw. von Salpetersäure auf die bei 170—180° siedenden Anteile des „rektifizierten Bernsteinöls" (KÁROLY, *B.* **47**, 1023). Bildung des Nitrils s. u. bei diesem.

3-Nitro-4-methyl-benzoesäuremethylester $C_9H_9O_4N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 502)*. *B.* Aus 3-Nitro-4-methyl-benzoesäure durch Kochen mit methylalkoholischer Schwefelsäure (HOPE, ROBINSON, *Soc.* **99**, 2125). Beim Sättigen einer heißen methylalkoholischen Lösung von 3-Nitro-4-methyl-benzonitril mit Chlorwasserstoff (PFEIFFER, MATTON, *B.* **44**, 1124). — Nadeln (aus Methanol). F: 51° (H., R.), 48—49° (Pf., M.).

3-Nitro-4-methyl-benzonitril $C_8H_6O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$ *(S. 503)*. *B.* Man fügt bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur 35 cm³ konz. Salpetersäure zu einer Lösung von 25 g p-Tolunitril in 100 cm³ konz. Schwefelsäure (PFEIFFER, *B.* **51**, 563.) — Liefert beim Sättigen der heißen methylalkoholischen Lösung mit Chlorwasserstoff 3-Nitro-4-methyl-benzoesäuremethylester (Pf., MATTON, *B.* **44**, 1124). {Gibt mit Benzaldehyd .... (ULLMANN, GSCHWIND, *B.* **41**, 2294)}; analoge Reaktionen mit substituierten Benzaldehyden: Pf., *B.* **48**, 1796; **51**, 563. Bei der Umsetzung von 3-Nitro-4-methyl-benzonitril mit Benzoylameisensäure in Gegenwart von Piperidin entsteht 2-Nitro-stilben-carbonsäure-(4)-nitril (Pf., M., *B.* **44**, 1122).

6-Brom-3-nitro-4-methyl-benzonitril $C_8H_5O_2N_2Br = CH_3 \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot CN$ *(S. 505)*. *B.* Durch Nitrierung von 2-Brom-4-methyl-benzonitril mit Salpetersäure (D: 1,52) unter Eiskühlung (BORSCHE, STACKMANN, MAKAROFF-SEMLJANSKI, *B.* **49**, 2235). — Gibt mit Natrium-malonsäuredimethylester in Äther geringe Mengen 4-Nitro-5-methyl-2-cyan-phenylmalonsäure-dimethylester.

3.5-Dinitro-4-methyl-benzoesäure, 3.5-Dinitro-p-toluylsäure $C_8H_6O_6N_2 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2H$ *(S. 506)*. *B.* Neben 3-Nitro-4-methyl-benzoesäure beim Erhitzen von p-Tolunitril mit Salpeterschwefelsäure und etwas Kaliumnitrit (PFEIFFER, *B.* **51**, 563). — F: 157°.

4-Methyl-thiobenzoesäure, Thio-p-toluylsäure $C_8H_8OS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot SH$ oder $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot OH$ *(S. 507)*. *B.* Durch Eintragen von p-Toluylsäurechlorid in alkoh. Kaliumhydrosulfid-Lösung (SACHS, REID, *Am. Soc.* **38**, 2748). — Krystalle (aus Alkohol), F: 43,5—44°. Kp_{15}: 131°.

4-Methyl-thiobenzoesäure-S-äthylester $C_{10}H_{12}OS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Aus thio-p-toluylsaurem Kalium und Äthylbromid (SACHS, REID, *Am. Soc.* **38**, 2749). — Kp_{16}: 150°. D_4^{20}: 1,0708. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Geschwindigkeit der Verseifung durch Wasser bei 200°: S., R., *Am. Soc.* **38**, 2752.

4-Methyl-thiobenzoesäure-S-[4-nitro-benzylester] $C_{15}H_{13}O_3NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus thio-p-toluylsaurem Natrium und 4-Nitro-benzylbromid in verd. Alkohol (LYONS, REID, *Am. Soc.* **39**, 1736). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 97°.

3. Carbonsäuren $C_9H_{10}O_2$.

1. ***β-Phenyl-propionsäure, Benzylessigsäure, Hydrozimtsäure*** $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 508)*. *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Erhitzen von Äthylphenylketon mit farblosem, trocknem Schwefelammonium unter Druck (WILLGERODT, SCHOLTZ, *J. pr.* [2] **81**, 387). Hydrozimtsäure entsteht durch elektrolytische Reduktion eines Gemisches von 1 Mol Zimtsäure mit 0,9 Mol Natronlauge in Natriumsulfat-Lösung

an einer Quecksilber-Kathode (Organic Syntheses 9 [New York 1929], S. 42). Durch Reduktion von Zimtsäure mit Wasserstoff in Gegenwart von fein verteiltem Nickel in alkoh. Lösung oder in Eisessig oder durch Reduktion von zimtsaurem Natrium in wäßr. Lösung (KELBER, *B.* **49**, 59; BROCHET, BAUER, *C. r.* **159**, 190; *Bl.* [4] **17**, 51; BR., CABARET, *C. r.* **159**, 327; *Bl.* [4] **17**, 56); bei Gegenwart von fein verteiltem Kobalt anstelle von Nickel verläuft die Bildung etwas langsamer (K.). Geschwindigkeit der Bildung durch Reduktion von Zimtsäure mit Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidalem Palladium: KOREVAAR, *C.* **1916** I, 1226; BÖESEKEN, *R.* **35**, 270, 277, 279; bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig: B., *R.* **35**, 285. Man läßt Ameisensäure auf Zimtsäure in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Palladiumschwarz zunächst bei Zimmertemperatur, dann bei 50—60° einwirken (ZIMMER & Co., D. R. P. 267306; *C.* **1914** I, 88; *Frdl.* **11**, 981). Hydrozimtsäure entsteht neben 2-Chlor-hydrozimtsäure bei Reduktion von 2-Chlor-zimtsäure in verd. Natronlauge mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium (ROSENMUND, ZETZSCHE, *B.* **51**, 583). Durch Reduktion von Zimtsäure oder Phenylpropiolsäure mit einer alkal. Suspension von Chromohydroxyd auf dem Wasserbad (TRAUBE, PASSARGE, *B.* **49**, 1697). Durch Reduktion von phenylpropiolsaurem Natrium in Wasser mit Wasserstoff in Gegenwart von fein verteiltem Nickel (K.). — *Darst.* Man versetzt 3 cm³ einer 1%igen Palladiumchlorür-Lösung mit 50 mg Gummi arabicum in 1 cm³ Wasser, fügt eine Lösung von 5 g Zimtsäure in 30 cm³ 80%igem Methanol hinzu und schüttelt das Gemisch 3 Stdn. mit Wasserstoff unter geringem Überdruck (GATTERMANN, Die Praxis des organischen Chemikers, bearb. von H. WIELAND [Berlin-Leipzig 1930], S. 364).

Über die Existenz mehrerer Modifikationen vgl. SCHAUM, SCHAELING, KLAUSING, *A.* **411**, 193. F: 48° (PADOA, *R. A. L.* [5] **28** II, 240), 48—49° (PRZEWALSKI, *Ж.* **49**, 568; *C.* **1923** III, 664), 48,5—49,5° (THOMAS, SUDBOROUGH, *Soc.* **101**, 323). Krystallisationsgeschwindigkeit: PA., *R. A. L.* [5] **28** II, 240; *G.* **48** II, 146. Kp_{25}: 169—170° (PRZ.). D_4^{20}: 1,023; $D_4^{49,7}$: 1,047; Viscosität bei 130°: 0,0172, bei 49,7°: 0,0979 g/cmsec (DUNSTAN, HILDITCH, THOLE, *Soc.* **103**, 140). Schmelzwärme: 28,1 cal/g (PA., *R. A. L.* [5] **28** II, 240). Absorptionsspektrum der unverdünnten Substanz: BALY, TRYHORN, *Soc.* **107**, 1064; der Lösung in Alkohol: STOBBE, EBERT, *B.* **44**, 1290; MACBETH, STEWART, *Soc.* **111**, 838; Absorptionsspektrum der Hydrozimtsäure und ihres Natriumsalzes in Wasser: WRIGHT, *Soc.* **103**, 531. Fluorescenzspektrum der Hydrozimtsäure und ihres Natriumsalzes in Alkohol: LEY, v. ENGELHARDT, *Ph. Ch.* **74**, 56. Löslichkeit von Hydrozimtsäure in Chloroform: 5,4, Tetrachlorkohlenstoff: 4,6, Tetrachloräthan: 5,4, Pentachloräthan: 5,0, Trichloräthylen: 5,1 und Tetrachloräthylen: 4,7 Mol/l Lösung bei 25° (HERZ, RATHMANN, *Z. El. Ch.* **19**, 888). Die gesättigte wäßr. Lösung ist bei 11° 0,032, bei 25° 0,050 n (SIDGWICK, *C.* **1910** I, 1829). Löslichkeit von Hydrozimtsäure in der wäßr. Lösung von hydrozimtsaurem Natrium: SI. Thermische Analyse des Systems mit Dimethylpyron: KENDALL, *Am. Soc.* **36**, 1234. Dichte und Viscosität von Lösungen in Isoamylacetat und Methanol: HILDITCH, DUNSTAN, *Z. El. Ch.* **17**, 931. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen zwischen 0° und 65°: SPRINGER, JONES, *Am.* **48**, 440. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2{,}2 \times 10^{-5}$ (SPR., J.).

Hydrozimtsäure liefert Di-β-phenäthyl-keton beim Leiten des Dampfes über ThO_2 bei 400—460° (SENDERENS, *C. r.* **150**, 704; **152**, 385; *Bl.* [4] **7**, 649; **9**, 952; SABATIER, MURAT, *A. ch.* [9] **4**, 295), über MnO bei 400° (S., M.) oder über Fe_2O_3 bei 430—490° (MAILHE, *C. r.* **157**, 221; *Bl.* [4] **15**, 325). {Liefert bei der Oxydation des Ammoniumsalzes mit Wasserstoffperoxyd Acetophenon (DAKIN, *C.* **1908** II, 965); *Am.* **44**, 47). Bei Oxydation mit der 2 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge $KMnO_4$ in verd. Kalilauge auf dem Wasserbad erhält man Mandelsäure, geringe Mengen Benzoesäure und Benzoylameisensäure sowie Spuren von Oxalsäure; bei Anwendung der 1 Atom Sauerstoff entsprechenden Menge $KMnO_4$ in neutraler wäßriger Lösung bei 35° entstehen Benzoesäure, Benzoylameisensäure und Oxalsäure (PRZEWALSKI, *Ж.* **49**, 568; *C.* **1923** III, 664). {Durch Salpetersäure (D: 1,5) in der Kälte entstehen 2-Nitro- und 4-Nitro-hydrozimtsäure . . . (GAB., Z., *B.* **13**, 1680)}; vgl. hingegen v. KONEK, PACSU, *B.* **51**, 858. Hydrozimtsaures Natrium gibt bei der Destillation mit Kaliumfluorsulfonat Hydrozimtsäurefluorid (TRAUBE, KRAHMER, *B.* **52**, 1295). Geschwindigkeit der Veresterung mit Methanol bei 100°: THOMAS, SUDBOROUGH, *Soc.* **101**, 323. Veresterung mit siedendem Alkohol in Gegenwart von Schwefelsäure: SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* **152**, 1856; *A. ch.* [9] **18**, 167. Bei Einw. von Sonnenlicht auf eine Lösung von Hydrozimtsäure und Benzophenon in Benzol erhält man hochschmelzende β.β'-Diphenyl-adipinsäure und das Lacton der γ-Oxy-β.γ.γ-triphenyl-buttersäure (?) (Syst. No. 2471) (PATERNÒ, CHIEFFI, *G.* **40** II, 324). Beim Leiten mit 3 Mol Essigsäure über ThO_2 bei 460° erhält man Benzylaceton, Aceton und eine geringe Menge Di-β-phenäthyl-keton; analog verläuft die Reaktion mit Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure und Isovaleriansäure (SENDERENS, *C. r.* **152**, 384; *Bl.* [4] **9**, 950); beim Überleiten von Hydrozimtsäure mit Benzoesäure über Fe_2O_3 bei 470—480° entsteht Phenyl-β-phenäthyl-keton; analog verläuft die Reaktion mit o-, m- und p-Toluylsäure (MAILHE, *C. r.* **157**, 221; *Bl.* [4] **15**, 325). Liefert beim Erhitzen mit Benzoylisocyanat auf 100° (JOHNSON, CHERNOFF, *Am. Soc.* **33**, 520) oder mit Benzonitril auf 250° (COLBY, DODGE, *Am.* **13**, 7) N-Benzoyl-hydrozimtsäureamid. Beim Erhitzen von hydrozimtsaurem Zink

mit Bleirhodanid entsteht Hydrozimtsäurenitril (VAN EPPS, REID, *Am. Soc.* **38**, 2125). — Nachweis als Hydrozimtsäure-[4-nitro-benzylester] (F: 36,4°): LYMAN, REID, *Am. Soc.* **39**, 703.

$NH_4C_9H_9O_2$. Schwach hygroskopisch (MCMASTER, *Am. Soc.* **36**, 1923). Löslich in Methanol und Alkohol, unlöslich in Äther. Gibt mit $FeCl_3$ einen gelben Niederschlag. — Natriumsalz. Ist zwischen 270° und 324° krystallinisch-flüssig (VORLÄNDER, HUTH, *B.* **43**, 3128, 3133). Über Absorptionsspektrum und Fluorescenzspektrum des Natriumsalzes und Lösungsvermögen der wäßr. Lösung des Natriumsalzes für Hydrozimtsäure vgl. S. 197. — $KC_9H_9O_2$. Ist in geschmolzenem Zustand krystallinisch-flüssig (V., H.). Lösungsvermögen der wäßr. Lösung für verschiedene organische Verbindungen: NEUBERG, *Bio. Z.* **76**, 162.

Methylester $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 510)*. *B.* Durch Hydrierung von Zimtsäuremethylester in Methanol mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel unter einem Druck von 15 Atm. bei Zimmertemp. (BROCHET, BAUER, *C. r.* **159**, 191; *Bl.* [4] **17**. 52). — Bei Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 170—185° entsteht β-Cyclohexyl-propionsäuremethylester (SABATIER, MURAT, *C. r.* **156**, 751).

Äthylester $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 511)*. *B.* Entsteht in geringer Menge bei Einw. von Magnesium auf β-Brom-β-phenyl-propionsäureäthylester in warmem Äther bei Gegenwart von wenig Jod (SALKIND, *Ж.* **46**, 492; *C.* **1914** II, 1269). Durch Reduktion von Zimtsäureäthylester in Alkohol mit Wasserstoff unter Atmosphärendruck in Gegenwart von Nickel bei 70° (BROCHET, CABARET, *Bl.* [4] **17**, 57). — Kp_{15}: 127° (BR., C.). $D^{21,5}$: 1,014 (HARDY, *Pr. Roy. Soc.* [A] **88**, 311); D^{20}: 1,014 (DUNSTAN, HILDITCH, THOLE, *Soc.* **103**, 140). Viscosität bei 25°: 0,0306 g/cm sec (D., HI., TH.). Oberflächenspannung bei 21,5°: 33,23 dyn/cm; Oberflächenspannung an der Grenze gegen Wasser: HA. — Bei Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 170—185° entsteht β-Cyclohexyl-propionsäureäthylester (SABATIER, MURAT, *C. r.* **156**, 751). Geschwindigkeit der Verseifung durch verd. Salzsäure und durch Bariumhydroxyd-Lösung bei 20°: WILLIAMS, SUDBOROUGH, *Soc.* **101**, 415.

Propylester $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 511)*. $Kp_{9,5}$: 133,5° (korr.) (WALDEN, SWINNE, *Ph. Ch.* **79**, 726). Oberflächenspannung zwischen 19° (33,39) und 80,5° (27,40 dyn/cm): W., Sw.

Isopropylester $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Kp_{11}: 126° (korr.) (WALDEN, SWINNE, *Ph. Ch.* **79**, 726). D_4^{25}: 0,9860; D_4^{50}: 0,9643; D_4^{74}: 0,9422. Oberflächenspannung zwischen 18,5° (32,20) und 100,6° (24,46 dyn/cm): W., Sw.

[d-Amyl]-ester $C_{14}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ *(S. 511)*. Kp_{26}: 170° (korr.). D_4^{25}: 0,9480; D_4^{75}: 0,9272 (WALDEN, SWINNE, *Ph. Ch.* **79**, 729). Oberflächenspannung zwischen 16° (32,14) und 99,8° (24,82 dyn/cm): W., Sw.

Ester des d-Methyl-n-hexyl-carbinols $C_{17}H_{26}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Man erwärmt Hydrozimtsäurechlorid mit d-Methyl-n-hexyl-carbinol (PICKARD, KENYON, *Soc.* **99**, 66, 67; HILDITCH, *Soc.* **99**, 220, 222). Man leitet Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus Hydrozimtsäure und d-Methyl-n-hexyl-carbinol ein (P., K.). Man reduziert den Zimtsäureester des d-Methyl-n-hexyl-carbinols mit Natriumamalgam in feuchtem Äther (P., K.). — Öl. Kp_{20}: 196—197° (H.); Kp_{27}: 192—196° (P., K.). D_4^{17}: 0,9483 (P., K.); D_4^{20}: 0,9426 (H.). n_D^{20}: 1,4776 (H.). $[\alpha]_D^{20}$: +12,36° (P., K.); $[\alpha]_D^{20}$: +11,92° (H.). $[\alpha]_D^{20}$: +11,5° (in Chloroform; p = 2,5), +6,0° (in Benzol; p = 2,5) (H.).

Ester des l-Methyl-n-hexyl-carbinols $C_{17}H_{26}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Man erwärmt Hydrozimtsäurechlorid mit l-Methyl-n-hexyl-carbinol (PICKARD, KENYON, *Soc.* **99**, 66). — Kp_{23}: 200—202°. D_4^{17}: 0,9476. $[\alpha]_D^{17}$: —12,51°.

Ester des dl-Methyl-n-hexyl-carbinols $C_{17}H_{26}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. Kp_{27}: 190—192° (PICKARD, KENYON, *Soc.* **99**, 67). D_4^{17}: 0,9815.

Cyclohexylester $C_{15}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{11}$. *B.* Man erhitzt Cyclohexanol mit einem geringen Überschuß an Hydrozimtsäure in Gegenwart von 2—3% Schwefelsäure 30—40 Minuten auf ca. 100° (SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* **155**, 1255; *A. ch.* [9] **18**, 185). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{25}: 193,5°. D_4^{0}: 1,0432. n_D^{15}: 1,515. — Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck teilweise in Cyclohexen und Hydrozimtsäure.

2-Methyl-cyclohexylester $C_{16}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. *B.* Analog dem Cyclohexylester (s. o.). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{25}: 198,5° (SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* **155**, 1255; *A. ch.* [9] **18**, 185). D_4^{0}: 1,0286. n_D^{15}: 1,510. — Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck teilweise in Methylcyclohexen und Hydrozimtsäure.

3-Methyl-cyclohexylester $C_{16}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. *B.* Analog dem Cyclohexylester (s. o.). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{25}: 200° (SENDERENS,

ABOULENC, *C. r.* **155**, 1255; *A. ch.* [9] **18**, 185). $D_4^{\prime}$: 1,0235. n_D^{12}: 1,508. — Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck teilweise in Methylcyclohexen und Hydrozimtsäure.

4-Methyl-cyclohexylester $C_{16}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. *B.* Analog dem Cyclohexylester (S. 198). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{25}: 200,5—201° (SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* **155**, 1255; *A. ch.* [9] **18**, 185). $D_4^{\prime}$: 1,0225. n_D^{12}: 1,507. — Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck teilweise in Methylcyclohexen und Hydrozimtsäure.

l-Menthylester $C_{19}H_{28}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 511)*. *B.* Analog dem Cyclohexylester (s. o.). — F: 28,5°; Kp_{25}: 216° (SENDERENS, ABOULENC, *C. r.* **155**, 1255; *A. ch.* [9] **18**, 185). $[\alpha]_D$: —58,5° (in Benzol; p = 10); Rotationsdispersion der Lösung in Benzol: RUPE, *A.* **409**, 341. Absorptionsspektrum in Benzol: RUPE, SILBERSTROM, *A.* **414**, 102, 104. Dichte und Viscosität einiger Lösungen in Isoamylacetat: HILDITCH, DUNSTAN, *Z. El. Ch.* **17**, 931.

Myrtenylester $C_{19}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_7H_7(CH_3)_2$. $[\alpha]_D^{20}$: +26,30° (RUPE, *A.* **409**, 345). Rotationsdispersion: R.

4-Nitro-benzylester $C_{16}H_{15}O_4N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Kochen von hydrozimtsaurem Natrium mit 4-Nitro-benzylbromid in verd. Alkohol (LYMAN, REID, *Am. Soc.* **39**, 703). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 36,4°.

[β-Oxy-äthyl]-ester $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. Kp_{16}: 180° (BAYER & Co., D. R. P. 248255; *C.* **1912** II, 298; *Frdl.* **11**, 1180).

Hydrozimtsäurefluorid $C_9H_9OF = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COF$. *B.* Bei der Destillation von 1 Mol hydrozimtsaurem Natrium mit 1,5 Mol Kaliumfluorsulfonat (TRAUBE, KRAHMER, *B.* **52**, 1295). — Stechend riechende Flüssigkeit. Kp_{17}: 96°. — Wird von Wasser sehr langsam zersetzt. Greift Glas nicht an.

Hydrozimtsäurechlorid $C_9H_9OCl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$ *(S. 511)*. Kp_{10}: 105° (THIELE, WANSCHEIDT, *A.* **376**, 271); Kp_{11-12}: 115—116° (CLIBBENS, NIERENSTEIN, *Soc.* **107**, 1493); $Kp_{22,5}$: 121—122° (INGOLD, THORPE, *Soc.* **115**, 149). — Beim Kochen mit Natriumazid in Toluol entsteht β-Phenäthyl-isocyanat (FORSTER, STÖTTER, *Soc.* **99**, 1338). Bei Einw. von Diazomethan in Äther erhält man Chlormethyl-β-phenäthyl-keton (CL., N.). Bei vorsichtiger Einw. von Tripropylamin auf eine Lösung von Hydrozimtsäurechlorid in CS_2 entsteht 4.6-Dioxo-3.5-dibenzyl-2-β-phenäthyl-5.6-dihydro-γ-pyran (WEDEKIND, *A.* **378**, 283).

Hydrozimtsäureamid $C_9H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 511)*. *B.* Durch Reduktion von *a.a*-Dibrom-hydrozimtsäureamid mit Zink und Essigsäure (BOUGAULT, *C. r.* **159**, 632; *A. ch.* [9] **5**, 339). Entsteht neben anderen Produkten beim Erhitzen von Äthylphenylketon mit farblosem, trocknem Schwefelammonium unter Druck (WILLGERODT, SCHOLTZ, *J. pr.* [2] **81**, 387). — Giftwirkung bei intravenöser und subkutaner Injektion: DESGREZ, *C. r.* **153**, 897.

N-Benzoyl-hydrozimtsäureamid $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 512)*. *B.* Aus Benzoylisocyanat und Hydrozimtsäure bei 100° (JOHNSON, CHERNOFF, *Am. Soc.* **33**, 520). — Krystalle (aus Alkohol). F: 104—105°.

Hydrozimtsäurenitril $C_9H_9N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$ *(S. 512)*. *B.* Durch Erhitzen von hydrozimtsaurem Zink mit Bleirhodanid (VAN EPPS, REID, *Am. Soc.* **38**, 2125). Aus β-Phenäthyl-magnesiumbromid und Chlorcyan (GRIGNARD, BELLET, COURTOT, *A. ch.* [9] **4**, 43). — Kp_6: 114—118° (GR., B., C.). — Giftwirkung bei subkutaner und intravenöser Injektion: DESGREZ, *C. r.* **153**, 896.

Hydrozimtsäureester des gewöhnlichen d-Carvoxims, O-Hydrocinnamoyl-d-carvoxim $C_{19}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot N{:}C_6H_6(CH_3) \cdot C(:CH_2) \cdot CH_2$. *B.* Aus Hydrozimtsäurechlorid und d-Carvoxim in Benzol in Gegenwart von Pyridin (RUPE, *A.* **395**, 140). — Gelbliches Öl. $[\alpha]_D^{20}$: +26,2° (in Benzol; p = 10).

Hydrozimtnitrolsäure $C_9H_{10}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(NO_2){:}N \cdot OH$. F: 75° (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **45**, 396). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

β-[2-Chlor-phenyl]-propionsäure, 2-Chlor-hydrozimtsäure $C_9H_9O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 513)*. *B.* Bei Reduktion der 2-Chlor-zimtsäure vom Schmelzpunkt 211° in verd. Natronlauge mit 1 Mol Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium (ROSENMUND, ZETZSCHE, *B.* **51**, 583). Durch elektrolytische Reduktion der 2-Chlor-zimtsäure vom Schmelzpunkt 211° in verd. Natronlauge an einer Quecksilber-Kathode (MEYER, BEER, LASCH, *M.* **34**, 1667). Man reduziert die 2-Chlor-zimtsäure vom Schmelzpunkt 211° mit Natriumamalgam in verd. Natronlauge (LASCH, *M.* **34**, 1657; STOERMER, *B.* **44**, 659); entsteht analog aus der 2-Chlor-zimtsäure vom Schmelzpunkt 127° (ST.). — F: 97°; schwer löslich in

Wasser, unlöslich in Petroläther (L.). — Beim Erhitzen mit 50%iger Natronlauge auf 245° bis 250° entsteht 2-Oxy-hydrozimtsäure (M., B., L., *M.* **34**, 1670). Liefert beim Erhitzen mit Bariumhydroxyd und wenig Wasser im Autoklaven auf 200—220° Nadeln, die bei 180° bis 181° schmelzen (L., *M.* **34**, 1659). Gibt beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak und Kupferpulver im Autoklaven auf 140—160° 2-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (M., B., *M.* **34**, 1179).

Methylester $C_{10}H_{11}O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Flüssigkeit. Erstarrt bei starkem Abkühlen glasig. Kp: 255° (LASCH, *M.* **34**, 1657).

Amid $C_9H_{10}ONCl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. Blättchen (aus verd. Alkohol) oder Nadeln (aus Benzol). F: 119° (LASCH, *M.* **34**, 1658). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Wasser, unlöslich in Petroläther, Aceton und Eisessig.

Nitril $C_9H_8NCl = C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus dem Amid durch Kochen mit Thionylchlorid (LASCH, *M.* **34**, 1658). — Kp: 267—268°. — Bei Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht γ-Phenyl-propylamin.

β-Chlor-β-phenyl-propionsäuren, β-Chlor-hydrozimtsäuren $C_9H_9O_2Cl = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

a) Rechtsdrehende Form. *B.* Wird im Gemisch mit Zimtsäure und inaktiver β-Chlor-hydrozimtsäure erhalten, wenn man auf rechtsdrehende β-Oxy-β-phenyl-propionsäure Thionylchlorid einwirken läßt, das Reaktionsprodukt unter vermindertem Druck destilliert und das Destillat mit feuchtem Äther behandelt (McKENZIE, BARROW, *Soc.* **99**, 1925). — Höchste beobachtete Drehung: $[\alpha]_D$: + 44,7° (in Alkohol; c = 5,5). — Gibt beim Kochen mit Wasser schwach linksdrehende β-Oxy-β-phenyl-propionsäure.

b) Linksdrehende Form. *B.* Entsteht aus rechtsdrehender β-Oxy-β-phenyl-propionsäure unter teilweiser Racemisierung bei Einw. von rauchender Salzsäure unter starker Kühlung oder bei Einw. von Phosphorpentachlorid unter starker Kühlung bei nachfolgender Behandlung mit feuchtem Äther (McKENZIE, BARROW, *Soc.* **99**, 1923, 1924). Durch Einw. von Thionylchlorid auf linksdrehende β-Oxy-β-phenyl-propionsäure analog der rechtsdrehenden Form (McK., B., *Soc.* **99**, 1926). — Blättchen (aus Benzol). — Gibt beim Kochen mit Wasser schwach rechtsdrehende β-Oxy-β-phenyl-propionsäure neben geringen Mengen Zimtsäure und Styrol.

α.β-Dichlor-β-phenyl-propionsäure, α.β-Dichlor-hydrozimtsäure, inakt. Zimtsäuredichlorid $C_9H_8O_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot CO_2H$ *(S. 514)*. Kinetik der Bildung aus Zimtsäure und Chlor in Tetrachlorkohlenstoff im Licht zwischen 8° und 31°: NASAROW, Ж. **47**, 948; *C.* **1919** III, 308. — Beim Erwärmen mit Pyridin auf dem Wasserbad entsteht α-Chlor-zimtsäure vom Schmelzpunkt 138° (PFEIFFER, *B.* **43**, 3043; **47**, 1590).

Äthylester $C_{11}H_{12}O_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 514)*. Kinetik der Bildung aus Zimtsäureäthylester und Chlor in Tetrachlorkohlenstoff mit und ohne Zusatz von Jod bei 25°: BRUNER, FISCHLER, *Z. El. Ch.* **20**, 86.

Chlorid $C_9H_7OCl_3 = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot COCl$ *(S. 514)*. *B.* Aus Zimtsäure und PCl_5 beim Erhitzen auf 180° (CLARKE, *Soc.* **97**, 892). — F: 55°. Kp_{14}: 136°.

α.α.β-Trichlor-β-phenyl-propionsäure, α.α.β-Trichlor-hydrozimtsäure $C_9H_7O_2Cl_3 = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CO_2H$ *(S. 515)*. *B.* Man behandelt α.α.β-Trichlor-hydrozimtsäurechlorid mit Pyridin in Benzol und schüttelt die Benzol-Lösung erst mit verd. Salzsäure, dann mit verd. Natriumcarbonat-Lösung aus (CLARKE, *Soc.* **97**, 893). Durch Einw. von feuchter Luft oder feuchtem Aceton auf α.α.β-Trichlor-hydrozimtsäurechlorid (CL.). Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von höherschmelzender oder besser von niedrigerschmelzender α-Chlor-zimtsäure in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von etwas Jod im Sonnenlicht (STOERMER, HEYMANN, *B.* **46**, 1262). — Tafeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 115°; sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform und Essigester, schwer in Petroläther (CL.). — Liefert beim Erhitzen mit Kalilauge die beiden α.β-Dichlor-zimtsäuren (ST., H.).

Methylester $C_{10}H_9O_2Cl_3 = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Prismen (aus Methanol). F: 66° (CLARKE, *Soc.* **97**, 895).

Chlorid $C_9H_6OCl_4 = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot COCl$. *B.* Aus α-Chlor-zimtsäure und Phosphorpentachlorid beim Erhitzen auf 200° (CLARKE, *Soc.* **97**, 893). — Gelbes Öl. Riecht stechend aromatisch. Erstarrt nicht bei —10°. Kp_{14}: ca. 149—151°. Löslich in Benzol, Äther, Chloroform und Petroläther. — Wird durch Erhitzen mit Wasser, Natronlauge oder wasserfreier Ameisensäure in α.β-Dichlor-zimtsäure vom Schmelzpunkt 121° übergeführt.

β-Brom-β-phenyl-propionsäuren, β-Brom-hydrozimtsäuren $C_9H_9O_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende β-Brom-β-phenyl-propionsäure*** $C_9H_9O_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht unter teilweiser Racemisierung aus linksdrehender β-Oxy-β-phenyl-propionsäure bei Einw. von rauchender Bromwasserstoffsäure oder von Phosphorpentabromid in Chloroform-Äther-Lösung unter Kühlung (MaKENZIE, HUMPHRIES, *Soc.* **97**, 124). — Höchste beobachtete Drehung: $[\alpha]_D$: + 96° (in Alkohol; c = 1,1). — Liefert bei Einw. von Wasser, Sodalösung oder Silberoxyd linksdrehende β-Oxy-β-phenyl-propionsäure; bei Einw. von Wasser oder Sodalösung wurde außerdem noch eine geringe Menge Styrol erhalten.

b) ***Linksdrehende β-Brom-β-phenyl-propionsäure*** $C_9H_9O_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht unter teilweiser Racemisierung bei Einw. von rauchender Bromwasserstoffsäure auf rechtsdrehende β-Oxy-β-phenyl-propionsäure unter Kühlung (McKENZIE, HUMPHRIES, *Soc.* **97**, 124).

Methylester $C_{10}H_{11}O_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Entsteht unter teilweiser Racemisierung aus rechtsdrehendem β-Oxy-β-phenyl-propionsäuremethylester bei Einw. von rauchender Bromwasserstoffsäure oder von Phosphorpentabromid in Chloroform unter Kühlung (McKENZIE, HUMPHRIES, *Soc.* **97**, 125). — Linksdrehend.

c) ***Inakt. β-Brom-β-phenyl-propionsäure*** $C_9H_9O_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 515)*. Liefert mit Hydrazinhydrat in Alkohol β-Oxy-β-phenyl-propionsäurehydrazid neben geringen Mengen Styrol und Zimtsäure (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **96**, 321). Gibt mit Phenol in Benzol bei 85—90° β-Phenoxy-β-phenyl-propionsäure, 4-Phenyl-3.4-dihydrocumarin und eine kleinere Menge β-Phenyl-β-[4-oxy-phenyl]-propionsäure (BOGERT, MARCUS, *Am. Soc.* **41**, 100). Bei Einw. von Kaliumphenolat erhält man Zimtsäure und Styrol (B., M., *Am. Soc.* **41**, 103). Liefert beim Erwärmen mit 4-Nitro-phenol in Benzol auf 80—85° 6-Nitro-flavanon-(4)(?) in sehr geringer Menge (B., M., *Am. Soc.* **41**, 104).

Methylester $C_{10}H_{11}O_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man sättigt eine Lösung von β-Brom-hydrozimtsäure in Methanol mit Bromwasserstoff (BOGERT, MARCUS, *Am. Soc.* **41**, 99). — Prismen (aus Petroläther). F: 37,5—38,5° (korr.). Schwer löslich in kaltem Petroläther, Äther und Ligroin, leicht in den anderen organischen Lösungsmitteln.

Äthylester $C_{11}H_{13}O_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man leitet Bromwasserstoff in ein Gemisch aus Zimtsäureäthylester und Alkohol unter Kühlung ein (SALKIND, *Ж.* **46**, 490; *C.* **1914** II, 1269). — Angenehm riechendes Öl. D_4^0: 1,3751; D_4^{20}: 1,3559. n_D^{20}: 1,5425. — Spaltet bei der Destillation im Vakuum Bromwasserstoff ab. Bei Einw. von Magnesium auf die Lösung in Äther erhält man γ-Oxy-β.β'-diphenyl-γ-[β-phenäthyl]-pimelinsäurediäthylester neben β.β'-Diphenyl-adipinsäurediäthylester und Hydrozimtsäureäthylester.

α-Brom-β-phenyl-propionsäuren, α-Brom-hydrozimtsäuren $C_9H_9O_2Br = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende α-Brom-β-phenyl-propionsäure*** $C_9H_9O_2Br = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$ *(S. 515)*. Beim Erhitzen mit Wasser oder Natronlauge, beim Erhitzen mit Ag_2O, HgO oder $CaCO_3$ und Wasser oder beim Erhitzen des Silbersalzes mit Wasser auf 100° entsteht rechtsdrehende α-Oxy-β-phenyl-propionsäure (McKENZIE, WREN, *Soc.* **97**, 1358). Gibt mit wäßr. Methylamin-Lösung bei Zimmertemperatur rechtsdrehende α-Methylamino-β-phenyl-propionsäure (E. FISCHER, v. MECHEL, *B.* **49**, 1359).

b) ***Linksdrehende α-Brom-β-phenyl-propionsäure*** $C_9H_9O_2Br = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$ *(S. 516)*. *B.* {Aus inaktiver α-Brom-β-phenyl-propionsäure ... (E. FISCHER, CARL, *B.* **39**, 4000); vgl. SENTER, DREW, MARTIN, *Soc.* **113**, 157). — D^{17}: 1,487; D^{25}: 1,479; $[\alpha]_D^{17}$: —10,2°; die Drehung nimmt mit steigender Temperatur merklich zu; Rotationsdispersion: S., DR., M. — Beim Erhitzen mit Wasser auf 100° entsteht linksdrehende α-Oxy-β-phenyl-propionsäure (McKENZIE, WREN, *Soc.* **97**, 1358). Bei Einw. von flüssigem Ammoniak oder Ammoniak, gelöst in Wasser oder Acetonitril, bei Zimmertemperatur erhält man unter teilweiser Racemisierung rechtsdrehende α-Amino-β-phenyl-propionsäure und eine geringe Menge linksdrehende α.α'-Imino-bis-[β-phenyl-propionsäure]; bei Einw. von flüssigem Ammoniak läßt sich die Racemisierung durch Zusatz von Ammoniumbromid zurückdrängen; bei Verwendung von wäßr. Ammoniak entsteht außerdem noch linksdrehende α-Oxy-β-phenyl-propionsäure; bei Verwendung von Ammoniak, gelöst in verschiedenen Alkoholen, verläuft die Umsetzung sehr langsam (S., DR., M.).

c) ***Inakt. α-Brom-β-phenyl-propionsäure*** $C_9H_9O_2Br = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$ *(S. 516)*. Krystalle (aus Petroläther). F: 52° (SENTER, MARTIN, *Soc.* **111**, 448). Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 25°: S., M. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1{,}72 \times 10^{-3}$ (S., M.). — Bei Einw. von Wasser auf die freie Säure oder ihr Natriumsalz entsteht fast ausschließlich α-Oxy-β-phenyl-propionsäure, bei Einw. einer $^1/_{25}$ n-Natronlauge

erhält man außerdem beträchtliche Mengen Zimtsäure (S., M.). Geschwindigkeit der Verseifung durch Wasser, verd. Salpetersäure und verdünnte wäßrige Benzolsulfonsäure-Lösung und Geschwindigkeit der Verseifung des Natriumsalzes durch Wasser und verd. Natronlauge bei Temperaturen zwischen 51° und 58°: S., M. Geschwindigkeit der Reaktion mit Ammoniak in Wasser und Alkohol bei 25°: S., Drew, M., *Soc.* **113**, 159.

Äthylester $C_{11}H_{13}O_2Br = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man läßt Brom auf eine Lösung von α-Hydrazino-β-phenyl-propionsäureäthylester in konz. Bromwasserstoffsäure unter Kühlung einwirken (Darapsky, *J. pr.* [2] **96**, 311). Aus α-Brom-β-phenyl-propionsäure beim Kochen mit Alkohol und wenig Schwefelsäure (D.). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Öl. Kp_{14-15}: 169°.

β-Chlor-α-brom-β-phenyl-propionsäure, β-Chlor-α-brom-hydrozimtsäure vom Schmelzpunkt 172° $C_9H_8O_2ClBr = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CHBr \cdot CO_2H$. Ist nicht identisch mit der unter dem gleichen Namen im *Hptw. Bd. IX, S. 517* beschriebenen Verbindung. — *B.* Entsteht in geringer Menge bei Einw. von $AlCl_3$ auf α,β-Dibrom-β-phenyl-propionylchlorid in CS_2 unter Kühlung und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Säure (Kohler, Heritage, Burnley, *Am.* **44**, 71). — Prismen (aus Benzol). F: 172°. — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Benzoesäure. Liefert bei Einw. von heißem Wasser α-Brom-β-oxy-β-phenyl-propionsäure, beim Kochen mit alkoh. Kaliumacetat-Lösung α-Brom-zimtsäure.

α,β-Dibrom-β-phenyl-propionsäuren, α,β-Dibrom-hydrozimtsäuren $C_9H_8O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$.

a) ***Hochschmelzende α,β-Dibrom-β-phenyl-propionsäure, inakt. Zimtsäuredibromid*** $C_9H_8O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ *(S. 518)*. Kinetik der Abspaltung von Bromwasserstoff durch Kalilauge bei 15°: James, *Soc.* **97**, 1568. Bei längerem Erwärmen mit Pyridin auf dem Wasserbad erhält man ein Gemisch aus ca. 62% Zimtsäure und 38% α-Brom-zimtsäure (F: 131°) (Pfeiffer, *B.* **43**, 3044; **48**, 1053).

Methylester $C_{10}H_{10}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 518)*. Liefert beim Erhitzen mit Pyridin auf dem Wasserbad Zimtsäuremethylester und den Methylester der bei 131° schmelzenden α-Brom-zimtsäure (Pfeiffer, *B.* **48**, 1055).

Äthylester $C_{11}H_{12}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 519)*. *B.* {Aus Zimtsäureäthylester und Brom . . . (Sudborough, Thompson, *Soc.* **83**, 671}; vgl. a. Merck, D. R. P. 271434; *C.* **1914** I, 1235; *Frdl.* **11**, 947). Kinetik der Bildung aus Zimtsäureäthylester und Brom in Tetrachlorkohlenstoff und Nitrobenzol mit und ohne Zusatz von Jod und Antimontribromid bei 25°: Bruner, Fischler, *Z. El. Ch.* **20**, 85. — Sehr leicht löslich in Äther und Chloroform, weniger in Alkohol, unlöslich in Wasser (Merck, *P. C. H.* **53**, 591). Magnetische Susceptibilität: Pascal, *Bl.* [4] **11**, 160; *A. ch.* [8] **19**, 50. — Physiologisches Verhalten: Ellinger, Kotake, *Ar. Pth.* **65**, 97; vgl. a. *P. C. H.* **53**, 592. Pharmakologische Verwendung unter der Bezeichnung Zebromal als Mittel gegen Epilepsie: *P. C. H.* **53**, 591. — Nachweis und Prüfung: *P. C. H.* **53**, 591.

β,γ-Dibrom-propylester $C_{12}H_{12}O_2Br_4 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$. *B.* Aus Zimtsäureallylester und Brom in CS_2 oder Chloroform (Liebermann, Kardos, *B.* **46**, 1062). — Nadeln (aus Alkohol). F: 69—71°. Löslich in Benzol, Chloroform und CS_2.

Trichlor-tert.-butylester $C_{13}H_{13}O_2Cl_3Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CCl_3$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 99—100° (Wolffenstein, Loewy, Bachstez, *B.* **48**, 2043).

Fenchylester $C_{19}H_{24}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Aus α,β-Dibrom-hydrozimtsäurechlorid und Fenchylalkohol in heißem Benzol oder aus Zimtsäurefenchylester und Brom in Tetrachlorkohlenstoff unter Kühlung (Bayer & Co., D. R. P. 254666; *C.* **1913** I, 347; *Frdl.* **11**, 947). — Prismen (aus Alkohol). F: 105°.

d-Bornylester $C_{19}H_{24}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Aus Zimtsäure-d-bornylester und Brom in Tetrachlorkohlenstoff unter Kühlung (Bayer & Co., D. R. P. 252158; *C.* **1912** II, 1589; *Frdl.* **11**, 945; Anonymus, *C.* **1912** I, 439). Aus α,β-Dibrom-hydrozimtsäurechlorid, d-Borneol und Pyridin in Benzol unter anfänglicher Kühlung (B. & Co.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 73° (B. & Co.), ca. 75° (A.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol, Äther und Chloroform (A.).

Isobornylester $C_{19}H_{24}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Man erwärmt α,β-Dibrom-hydrozimtsäure mit Camphen und Phosphorpentoxyd (Bayer & Co., D. R. P 252158; *C.* **1912** II, 1589; *Frdl.* **11**, 945). Aus Zimtsäureisobornylester und Brom in Eisessig unter Kühlung (B. & Co.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 69°.

9-Acetoxy-10-[$\alpha.\beta$-dibrom-β-phenyl-propionyloxy]-phenanthren $C_{25}H_{18}O_4Br_2$ = $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C \cdot C_6H_4$ / $CH_3 \cdot CO_2 \cdot C \cdot C_6H_4$. *B.* Aus Phenanthrenhydrochinon-acetat-cinnamat und 1 Mol Brom in Chloroform (KLINGER, *A.* **382**, 217). — Nadeln. F: 211°.

$\alpha.\beta$-Dibrom-β-phenyl-propionylchlorid $C_9H_7OClBr_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot COCl$. *B.* Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf eine Lösung von Zimtsäuredibromid in Phosphoroxychlorid (KOHLER, HERITAGE, BURNLEY, *Am.* **44**, 70) oder in Petroläther (BENARY, REITER, SOENDEROP, *B.* **50**, 77 Anm. 1). Aus Zimtsäurechlorid und 1 Mol Brom in CS_2 (COLLET, *C. r.* **125**, 306). — Nadeln (aus Petroläther). F: 91° (BE., R., S.). — Zersetzt sich langsam an der Luft (BE., R., S.). Bei Einw. von $AlCl_3$ auf die Lösung in CS_2 unter Kühlung und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Säure erhält man Zimtsäure, α-Brom-zimtsäure, 4-Brom-zimtsäure und kleinere Mengen β-Chlor-α-brom-β-phenyl-propionsäure (F: 172°), Phenylacetylen und Bromstyrol (?) (K., H., BU.).

$\alpha.\beta$-Dibrom-β-phenyl-propionsäure-isovalerylamid $C_{14}H_{17}O_2NBr_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus N-Isovaleryl-zimtsäureamid und 1 Mol Brom in Äther (PERELSTEIN, BÜRGI, D. R. P. 297875; *C.* **1917 II**, 144; *Frdl.* **13**, 811). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 165°. — Liefert beim Kochen mit 1 Mol Brom in Chloroform $\alpha.\beta$-Dibrom-β-phenyl-propionsäure-[α-brom-isovalerylamid].

$\alpha.\beta$-Dibrom-β-phenyl-propionsäure-[α-brom-isovalerylamid] $C_{14}H_{16}O_2NBr_3 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man kocht $\alpha.\beta$-Dibrom-β-phenyl-propionsäure-isovalerylamid mit 1 Mol Brom in Chloroform (PERELSTEIN, BÜRGI, D. R. P. 297875; *C.* **1917 II**, 144; *Frdl.* **13**, 811). Bei Einw. von 1 Mol Brom auf N-[α-Brom-isovaleryl]-zimtsäureamid in Äther oder Chloroform (P., B.). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 145°.

β-[$\alpha.\beta$-Dibrom-β-phenyl-propionylimino]-buttersäureäthylester bezw. **β-[$\alpha.\beta$-Dibrom-β-phenyl-propionylamino]-crotonsäureäthylester** $C_{15}H_{17}O_3NBr_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot N{:}C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3){:}CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Cinnamoylamino-crotonsäureäthylester (vom Schmelzpunkt 154°) und 1 Mol Brom in Chloroform (BENARY, REITER, SOENDEROP, *B.* **50**, 76). — Prismen (aus Alkohol). F: 155°. Löslich in Alkohol, Methanol, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser.

b) ***Niedrigschmelzende $\alpha.\beta$-Dibrom-β-phenyl-propionsäure, Allozimtsäuredibromid*** $C_9H_8O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ *(S. 520)*. Beim Erhitzen mit Pyridin auf dem Wasserbad bildet sich fast ausschließlich α-Brom-zimtsäure (F: 131°) (PFEIFFER, *B.* **48**, 1054).

Methylester $C_{10}H_{10}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 520)*. Liefert beim Erwärmen mit Pyridin auf dem Wasserbad den Methylester der bei 131° schmelzenden α-Brom-zimtsäure (PFEIFFER, *B.* **48**, 1055).

$\alpha.\alpha$-Dibrom-β-phenyl-propionsäureamid, $\alpha.\alpha$-Dibrom-hydrozimtsäureamid $C_9H_9ONBr_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CBr_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Natriumhypobromit auf 3.5-Dioxy-6-benzyl-1.2.4-triazin (BOUGAULT, *C. r.* **159**, 632; *A. ch.* [9] **5**, 339). — Krystalle. F: 138°. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Aceton; 100 cm³ Chloroform lösen ca. 10 g, 100 cm³ Benzol lösen ca. 3 g. — Wird durch Zink und Essigsäure zu Hydrozimtsäureamid reduziert. Beim Erhitzen mit Essigsäure und Salzsäure im Einschlußrohr auf 100° und nachfolgenden Behandeln mit Kaliumbicarbonat-Lösung entstehen die beiden α-Brom-zimtsäuren (B., *Bl.* [4] **21**, 258).

α-Fluor-$\alpha.\beta$-dibrom-β-phenyl-propionsäure, α-Fluor-$\alpha.\beta$-dibrom-hydrozimtsäure $C_9H_7O_2Br_2F = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CFBr \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Fluor-zimtsäure und 1 Mol Brom in Chloroform (SWARTS, *Bl.* [4] **25**, 332). — Prismen (aus Chloroform). F: 161,8°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in Wasser. Elektrische Leitfähigkeit der wäßr. Lösungen und elektrolytische Dissoziationskonstante: Sw. — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Die wäßr. Lösung des Bariumsalzes zersetzt sich beim Kochen oder beim Zusatz von Silbernitrat.

Methylester $C_{10}H_9O_2Br_2F = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CFBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Fluor-zimtsäuremethylester und 1 Mol Brom in Chloroform (SWARTS, *Bl.* [4] **25**, 333). Beim Kochen von α-Fluor-$\alpha.\beta$-dibrom-hydrozimtsäure mit Methanol und wenig Schwefelsäure (Sw.). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 120° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, Äther und Benzol. — Gibt bei der Reduktion mit Zink in Methanol α-Fluor-zimtsäuremethylester.

$\alpha.\beta$-Dibrom-β-[2-chlor-phenyl]-propionsäure, 2-Chlor-$\alpha.\beta$-dibrom-hydrozimtsäure $C_9H_7O_2ClBr_2 = C_6H_4Cl \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht bei Einw. von Brom auf eine Lösung von 2-Chlor-zimtsäure oder Allo-2-chlor-zimtsäure in Eisessig im Sonnenlicht (STOERMER, *B.* **44**, 659). — Schuppen (aus Äther + Tetrachlorkohlenstoff). F: 184°.

d-Bornylester $C_{19}H_{22}O_2ClBr_2 = C_6H_4Cl\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Aus 2-Chlorzimtsäure-d-bornylester und 1 Mol Brom in Tetrachlorkohlenstoff (Bayer & Co., D. R. P. 252158; *C.* **1912** II, 1589; *Frdl.* **11**, 946). — Prismen (aus Alkohol). F: 91°.

$\alpha.\beta$-Dibrom-β-[2.6-dichlor-phenyl]-propionsäure, 2.6-Dichlor-$\alpha.\beta$-dibrom-hydrozimtsäure $C_9H_6O_2Cl_2Br_2 = C_6H_3Cl_2\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.6-Dichlorzimtsäure und Brom in Eisessig (Reich, *Bl.* [4] **21**, 221). — Krystalle (aus Ligroin). F: 184°. Unlöslich in siedendem Wasser. — Liefert mit alkoh. Kalilauge 2.6-Dichlor-phenylpropiolsäure und 2.6-Dichlor-phenylacetylen.

β-Chlor-α-jod-β-phenyl-propionsäure, β-Chlor-α-jod-hydrozimtsäure $C_9H_8O_2ClI = C_6H_5\cdot CHCl\cdot CHI\cdot CO_2H$ *(S. 521)*. *B.* Aus Zimtsäure und 1 Mol Chlorjod in Äther-Tetrachlorkohlenstoff am Licht (James, *Soc.* **103**, 1372). — Wird bei 100° dunkel; F: 122—123° (Zers.). — Bei Einw. von Kalilauge entsteht Zimtsäure. Liefert bei Behandlung mit Pyridin α-Jod-zimtsäure (F: 162°).

β-[4-Nitro-phenyl]-propionsäure, 4-Nitro-hydrozimtsäure $C_9H_9O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 522)*. *B.* (Entsteht . . . beim Eintragen von Hydrozimtsäure in Salpetersäure . . (Beilstein, Kuhlberg, *A.* **163**, 132); vgl. v. Konek, Pacsu, *B.* **51**, 859).

Chlorid $C_9H_8O_3NCl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Aus 4-Nitro-hydrozimtsäure beim Erwärmen mit Thionylchlorid auf dem Wasserbad (v. Konek, Pacsu, *B.* **51**, 859). — F: 34—35°. Kp_{16}: 189—192°. Sehr leicht löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck.

$\alpha.\beta$-Dichlor-β-[4-nitro-phenyl]-propionsäure, $\alpha.\beta$-Dichlor-4-nitro-hydrozimtsäure $C_9H_7O_4NCl_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CHCl\cdot CHCl\cdot CO_2H$. *B.* Aus $\alpha.\beta$-Dichlor-hydrozimtsäure bei Einw. von rauchender Salpetersäure bei —10° (Pfeiffer, *B.* **47**, 1594). Entsteht neben α-Chlor-4-nitro-zimtsäure (F: 221°), wenn man Chlor in eine Suspension von 4-Nitro-zimtsäureäthylester in Eisessig einleitet und das Reaktionsprodukt (hauptsächlich $\alpha.\beta$-Dichlor-4-nitro-hydrozimtsäureäthylester) durch Kochen mit einem Schwefelsäure-Essigsäure-Gemisch verseift (Pf., *B.* **47**, 1594, 1760). — F: 187—188°. — Beim Erwärmen mit Pyridin auf dem Wasserbad entsteht α-Chlor-4-nitro-zimtsäure (F: 221°). — $C_9H_7O_4NCl_2 + CH_3\cdot CO_2H$. Blättchen (aus Eisessig). Verliert die Essigsäure bei Zimmertemperatur langsam, schneller bei 100°. — $C_9H_7O_4NCl_2 + CH_3\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Gelbliche Blättchen (aus Propionsäure). Verliert die Propionsäure bei Zimmertemperatur langsam, schneller bei 100°.

Äthylester $C_{11}H_{11}O_4NCl_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CHCl\cdot CHCl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. o. bei $\alpha.\beta$-Dichlor-4-nitro-hydrozimtsäure. Aus $\alpha.\beta$-Dichlor-4-nitro-hydrozimtsäure beim Behandeln mit Alkohol und Schwefelsäure (Pfeiffer, *B.* **47**, 1760). — Nadeln. F: 89°. — Gibt beim Erhitzen mit Pyridin auf dem Wasserbad den Äthylester der bei 221° schmelzenden α-Chlor-4-nitro-zimtsäure.

$\alpha.\beta$-Dibrom-β-[2-nitro-phenyl]-propionsäure, $\alpha.\beta$-Dibrom-2-nitro-hydrozimtsäure $C_9H_7O_4NBr_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2H$ *(S. 523)*. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure 2-Amino-zimtsäure und wenig 2-Azoxy-zimtsäure (Heller, *B.* **43**, 1922).

$\alpha.\beta$-Dibrom-β-[3-nitro-phenyl]-propionsäuren, $\alpha.\beta$-Dibrom-3-nitro-hydrozimtsäuren $C_9H_7O_4NBr_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2H$.

a) ***Höherschmelzendes 3-Nitro-zimtsäuredibromid*** $C_9H_7O_4NBr_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Nitro-zimtsäure (F: 200°) durch Einw. von Bromdampf oder von flüssigem Brom (Wollring, *B.* **47**, 109) oder auch durch Einw. von Brom in Eisessig (Reich, Koehler, *B.* **46**, 3732.) — Krystalle (aus Wasser oder Toluol). F: 172° (R., K.), 175° (W.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff (R., K.). — Beim Kochen mit Wasser entsteht flüssiges ω-Brom-3-nitro-styrol (W.). Gibt beim Erwärmen mit 2 Mol ca. 10%iger alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad Allo-α-brom-3-nitro-zimtsäure vom Schmelzpunkt 116° sowie geringe Mengen α-Brom-3-nitro-zimtsäure vom Schmelzpunkt 217° und ω-Brom-3-nitro-styrol (R., K., *B.* **46**, 3733). Beim Kochen mit 6 Mol 10%iger alkoholischer Kalilauge entsteht m-Azoxy-phenylpropiolsäure (R., Xienzopolska, *Bl.* [4] **19**, 147). Liefert beim Erwärmen mit Sodalösung auf dem Wasserbad krystallisiertes und flüssiges ω-Brom-3-nitro-styrol neben 3-Nitro-benzoylessigsäure(?) (R., *C.* **1918** II, 23; vgl. a. R., K.). Das Natriumsalz liefert beim Erhitzen auf 200° krystallisiertes ω-Brom-3-nitro-styrol und α-Brom-3-nitro-zimtsäure vom Schmelzpunkt 217° (W., *B.* **47**, 111). Bei der Wasserdampf-Destillation liefert das Natriumsalz flüssiges ω-Brom-3-nitro-styrol (W.). — $NaC_9H_6O_4NBr_2 + 2H_2O$. Schwer löslich in kaltem Wasser und in Natronlauge (W.). — $Ca(C_9H_6O_4NBr_2)_2 + 4H_2O$. Schwer löslich in kaltem Wasser (W.).

Methylester $C_{10}H_9O_4NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man sättigt eine Lösung von *α.β*-Dibrom-3-nitro-hydrozimtsäure in Methanol mit Chlorwasserstoff (REICH, KOEHLER, *B.* **46**, 3733). Durch Kochen von 3-Nitro-zimtsäuremethylester mit 1 Mol Brom in Schwefelkohlenstoff (WOLLRING, *B.* **47**, 109). — Nadeln (aus Ligroin). F: 88—89° (R., K.), 91—92° (W.).

Äthylester $C_{11}H_{11}O_4NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen des 3-Nitro-zimtsäureäthylesters mit 1 Mol Brom in Schwefelkohlenstoff (WOLLRING, *B.* **47**, 109). — F: 86—87°. Leicht löslich in Alkohol. — Beständig gegen siedendes Wasser. Durch Erhitzen mit Wasser auf 135—200° im Einschlußrohr wird 3-Nitro-zimtsäure (F: 200°) gebildet. Liefert beim Erwärmen mit 2 Mol alkoh. Kalilauge *α*-Brom-3-nitro-zimtsäure und Allo-*α*-brom-3-nitro-zimtsäure. Bei Einw. von überschüssigem Kaliumhydroxyd entsteht 3-Nitro-phenylpropiolsäure.

b) ***Niedrigerschmelzendes 3-Nitro-zimtsäuredibromid, Allo-3-nitro-zimtsäuredibromid*** $C_9H_7O_4NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Durch Eintragen von Allo-3-nitro-zimtsäure (F: 158°) in flüssiges Brom (WOLLRING, *B.* **47**, 113). — Krystalle (aus Benzol). F: 121°.

***α.β*-Dibrom-*β*-[4-nitro-phenyl]-propionsäure, *α.β*-Dibrom-4-nitro-hydrozimtsäure** $C_9H_7O_4NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ *(S. 524)*. *B.* Aus *α.β*-Dibrom-hydrozimtsäure und rauchender Salpetersäure bei —10° (PFEIFFER, *B.* **47**, 1595). — $C_9H_7O_4NBr_2 + CH_3 \cdot CO_2H$. Blaßgelbe Blättchen (aus Eisessig). — $C_9H_7O_4NBr_2 + CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Blaßgelbe Blättchen (aus Propionsäure). Beide Verbindungen verwittern an der Luft und verlieren bei 100° die Essigsäure bezw. die Propionsäure quantitativ.

***α.β.β*-Tribrom-*β*-[3-nitro-phenyl]-propionsäure, *α.β.β*-Tribrom-3-nitro-hydrozimtsäure** $C_9H_6O_4NBr_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CBr_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Bei Einw. von Bromdampf auf *β*-Brom-3-nitro-zimtsäure (F: 132°) oder Allo-*β*-brom-3-nitro-zimtsäure (F: 184°) (REICH, *C.* **1918** II, 22). — Nadeln (aus Benzol). F: 165°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig, löslich in Alkohol und Ligroin, sehr wenig löslich in heißem Wasser. — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 160—180° nicht wesentlich. Gibt beim Erwärmen mit Sodalösung auf dem Wasserbad *α.β*-Dibrom-3-nitro-styrol vom Schmelzpunkt 79°.

Methylester $C_{10}H_8O_4NBr_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CBr_2 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Methylester der *β*-Brom-3-nitro-zimtsäure (F: 132°) durch Einw. von Brom (REICH, *C.* **1918** II, 22). — Prismen (aus Petroläther). F: 94—95°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform.

***α.α.β*-Tribrom-*β*-[3-nitro-phenyl]-propionsäure, *α.α.β*-Tribrom-3-nitro-hydrozimtsäure** $C_9H_6O_4NBr_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CBr_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Allo-*α*-brom-3-nitro-zimtsäure (F: 116°) oder aus dem Natriumsalz der *α*-Brom-3-nitro-zimtsäure (F: 217°) durch Einw. von Bromdampf (REICH, *C.* **1918** II, 22). — Plättchen (aus Benzol + Ligroin). F: 156° bis 157°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig, löslich in heißem Benzol, unlöslich in Ligroin. — Zersetzt sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur. Beim Erhitzen auf 160—180° entsteht *α*-Brom-3-nitro-zimtsäure (F: 217°). Geht beim Erwärmen mit Sodalösung auf dem Wasserbad in *ω.ω*-Dibrom-3-nitro-styrol über.

Methylester $C_{10}H_8O_4NBr_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CBr_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Bromdampf auf *α*-Brom-3-nitro-zimtsäuremethylester oder Allo-*α*-brom-3-nitro-zimtsäuremethylester (REICH, *C.* **1918** II, 22). — Prismen (aus Ligroin). F: 107—110°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig.

***α.β*-Dichlor-*β*-[2.4-dinitro-phenyl]-propionsäuremethylester, *α.β*-Dichlor-2.4-dinitro-hydrozimtsäuremethylester** $C_{10}H_8O_6N_2Cl_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man leitet Chlor in eine Lösung von 2.4-Dinitro-zimtsäuremethylester in Chloroform im Sonnenlicht ein (PFEIFFER, *A.* **411**, 153). — Gelbliche Nadeln (aus Methanol). F: 120°. — Beim Erwärmen mit Pyridin auf dem Wasserbad entsteht *α*-Chlor-2.4-dinitro-zimtsäuremethylester.

***α.β*-Dibrom-*β*-[2.4-dinitro-phenyl]-propionsäure, *α.β*-Dibrom-2.4-dinitro-hydrozimtsäure** $C_9H_6O_6N_2Br_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ *(S. 524)*. Bei Einw. von verd. Natronlauge unter Lichtabschluß entsteht 2.4-Dinitro-phenylpropiolsäure (PFEIFFER, *A.* **411**, 155).

Methylester $C_{10}H_8O_6N_2Br_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Nadeln (aus Methanol). F: 126° (PFEIFFER, *A.* **411**, 155). Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, sehr wenig löslich in Ligroin.

***α*-Azido-*β*-phenyl-propionsäure, *α*-Azido-hydrozimtsäure** $C_9H_9O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(N_3) \cdot CO_2H$. *B.* Man destilliert ein Gemisch aus *α*-[Nitroso-hydrazino]-*β*-phenyl-propion-

säureäthylester und Schwefelsäure mit Wasserdampf und verseift den erhaltenen α-Azidohydrozimtsäureäthylester mit 1 Mol 20%iger Natronlauge bei Zimmertemperatur (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **96**, 320). Über die Bildung aus α-Brom-β-phenyl-propionsäure und Natriumazid vgl. D., *J. pr.* [2] **96**, 321. — Tafelförmige Krystalle. F: 24—27°. — Ammoniumsalz. Weiße Krusten. Brennt in der Flamme ruhig ab. Sehr leicht löslich in Wasser. — $AgC_9H_8O_2N_3$. Krystalle (aus Wasser). Verpufft beim Erhitzen. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

Äthylester $C_{11}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(N_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. o. — Farbloses Öl. Kp_{14}: 154° (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **96**, 319). — Bei Einw. von 1 Mol 20%iger Natronlauge bei Zimmertemperatur entsteht das Natriumsalz der Säure; beim Erwärmen mit überschüssiger 20%iger Natronlauge tritt Zersetzung unter Ammoniak-Entwicklung ein.

2. ***α-Phenyl-propionsäure, Hydratropasäure*** $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ *(S. 524)*. *B.* Man erwärmt α-Oxy-α-phenyl-propionsäure mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad und reduziert die entstandene α-Chlor-α-phenyl-propionsäure in alkal. Lösung mit Natriumamalgam (SMITH, *J. pr.* [2] **84**, 741). Man behandelt [α-Brom-äthyl]-benzol in äther. Lösung bei 0° mit Magnesium und leitet dann bei —10° bis —15° CO_2 ein (SALKIND, PESCHEKEROWA, *Ж.* **46**, 484; *C.* **1914** II, 1269). — Bei Einw. von Brom und rotem Phosphor entsteht α-Brom-α-phenyl-propionsäurebromid (S., P.).

Nitril $C_9H_9N = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CN$ *(S. 525)*. Bei Einw. von rauchender Salpetersäure bei 0° entsteht 4-Nitro-hydratropasäurenitril (OPOLSKI, KOWALSKI, PILEWSKI, *B.* **49**, 2282).

α-Chlor-α-phenyl-propionsäuren $C_9H_9O_2Cl = C_6H_5 \cdot CCl(CH_3) \cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende α-Chlor-α-phenyl-propionsäure*** $C_9H_9O_2Cl = C_6H_5 \cdot CCl(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Thionylchlorid auf rechtsdrehende α-Oxy-α-phenyl-propionsäure bei Zimmertemperatur (McKENZIE, CLOUGH, *Soc.* **97**, 1021). Durch Behandeln von rechtsdrehendem α-Chlor-α-phenyl-propionsäurechlorid mit wäßr. Aceton (McK., CL., *Soc.* **97**, 2567). — Prismen (aus Petroläther). F: 70—72°. $[\alpha]_D^{15}$: +26,0° (in Benzol; c = 1,7). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Bei Einw. von Wasser oder 2 Mol Natronlauge entsteht inakt. α-Oxy-α-phenyl-propionsäure. Gibt in wäßr. Lösung bei Einw. von Silberoxyd unter teilweiser Racemisierung linksdrehende α-Oxy-α-phenyl-propionsäure.

Äthylester $C_{11}H_{13}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CCl(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus linksdrehendem α-Oxy-α-phenyl-propionsäureäthylester durch Einw. von Phosphorpentachlorid (McKENZIE, CLOUGH, *Soc.* **97**, 2569). — Öl. Kp_{28}: 138—139°. Rechtsdrehend.

Chlorid $C_9H_8OCl_2 = C_6H_5 \cdot CCl(CH_3) \cdot COCl$. *B.* Entsteht unter teilweiser Racemisierung bei Einw. von Phosphorpentachlorid auf linksdrehende α-Oxy-α-phenyl-propionsäure (McKENZIE, CLOUGH, *Soc.* **97**, 2567). — Flüssigkeit. Kp_{15}: 113—115°. Rechtsdrehend. — Bei Einw. von verd. Aceton entsteht rechtsdrehende α-Chlor-α-phenyl-propionsäure.

b) ***Linksdrehende α-Chlor-α-phenyl-propionsäure*** $C_9H_9O_2Cl = C_6H_5 \cdot CCl(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Thionylchlorid auf linksdrehende α-Oxy-α-phenyl-propionsäure bei Zimmertemperatur (McKENZIE, CLOUGH, *Soc.* **97**, 1021). Aus linksdrehendem α-Chlor-α-phenyl-propionsäurechlorid beim Behandeln mit wäßr. Aceton (McK., CL., *Soc.* **97**, 2567). — Krystalle (aus Petroläther). F: 71—72°. $[\alpha]_D$: —26,3° (in Benzol; c = 7,2). — Bei Einw. von Wasser oder Ammoniak entsteht inakt. α-Oxy-α-phenyl-propionsäure. Gibt in wäßr. Lösung bei Einw. von Silberoxyd oder Silbernitrat unter teilweiser Racemisierung rechtsdrehende α-Oxy-α-phenyl-propionsäure.

Äthylester $C_{11}H_{13}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CCl(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus linksdrehendem α-Chlor-α-phenyl-propionsäurechlorid und Alkohol (McKENZIE, CLOUGH, *Soc.* **97**, 2568). — Öl. Kp_{18}: 131—132°. D_4^{17}: 1,124. Linksdrehend. — Bei Einw. von wäßr. Silbernitrat-Lösung und nachfolgendem Verseifen mit siedender Kalilauge entsteht rechtsdrehende α-Oxy-α-phenyl-propionsäure.

Chlorid $C_9H_8OCl_2 = C_6H_5 \cdot CCl(CH_3) \cdot COCl$. *B.* Aus linksdrehender α-Oxy-α-phenyl-propionsäure und Thionylchlorid (McKENZIE, CLOUGH, *Soc.* **97**, 2566). Aus rechtsdrehender α-Oxy-α-phenyl-propionsäure bei Einw. von PCl_5 unter teilweiser Racemisierung (McK., CL.). — Kp_{10}: 108—110°. α_D: —4,5° (in Aceton; p = 15; l = 10 cm). — Liefert mit wäßr. Aceton linksdrehende α-Chlor-α-phenyl-propionsäure, mit Alkohol linksdrehenden α-Chlor-α-phenyl-propionsäureäthylester.

c) ***Inakt. α-Chlor-α-phenyl-propionsäure, α-Chlor-hydratropasäure*** $C_9H_9O_2Cl = C_6H_5 \cdot CCl(CH_3) \cdot CO_2H$ *(S. 525).* *B.* Aus inakt. α-Chlor-α-phenyl-propionsäurechlorid und wäßr. Aceton (McKenzie, Clough, *Soc.* **97**, 1021). Bei Einw. von Salzsäure (D: 1,2) auf linksdrehende α-Oxy-α-phenyl-propionsäure (McK., Cl., *Soc.* **97**, 1020). — F: 75—76°.

Chlorid $C_9H_8OCl_2 = C_6H_5 \cdot CCl(CH_3) \cdot COCl$. *B.* Aus inakt. α-Oxy-α-phenyl-propionsäure bei Einw. von Phosphorpentachlorid (Staudinger, Ružička, *A.* **380**, 295) oder von Thionylchlorid bei 100° (McK., Cl., *Soc.* **97**, 1021). — Flüssig. Kp_{15}: 108° (McK., Cl.); Kp_{12}: 112—113° (St., R.). — Liefert mit wäßr. Aceton α-Chlor-α-phenyl-propionsäure (McK., Cl.). Bei Reduktion mit Zink in Äther auf dem Wasserbad in einer Kohlensäure-Atmosphäre entsteht Methylphenylketen (St., R., *A.* **380**, 298).

β-Chlor-α-phenyl-propionsäure, β-Chlor-hydratropasäure $C_9H_9O_2Cl = C_6H_5 \cdot CH(CH_2Cl) \cdot CO_2H$ *(S. 525).* *B.* Man leitet Chlorwasserstoff durch die äther. Lösung von Atropasäure in der Wärme (McKenzie, Wood, *Soc.* **115**, 835). — F: 88—89°. — (Wird von Kaliumcarbonat ... Atropasäure ein (Me.); vgl. a. McK., W.).

α.β-Dichlor-α-phenyl-propionsäurechlorid, α.β-Dichlor-hydratropasäurechlorid $C_9H_7OCl_3 = C_6H_5 \cdot CCl(CH_2Cl) \cdot COCl$. *B.* Neben α-Chlor-α-phenyl-propionsäurechlorid bei Einw. von Phosphorpentachlorid auf α-Oxy-α-phenyl-propionsäure (Staudinger, Ružička, *A.* **380**, 296). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{12}: 137—138°. — Zersetzt sich beim Aufbewahren.

β.β-Dichlor-α-phenyl-propionsäuremethylester, β.β-Dichlor-hydratropasäuremethylester $C_{10}H_{10}O_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot CH(CHCl_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der α-Form des Phenylformyl-essigsäuremethylesters und PCl_5 zunächst bei gewöhnlicher Temperatur, dann auf dem Wasserbad (Wislicenus, Bilhuber, *B.* **51**, 1370). — Öl. Kp_{23}: 137—141°. — Geht beim Aufbewahren, schneller beim Kochen mit Wasser, in β-Chlor-α-phenyl-acrylsäure über.

β.β-Dichlor-α-phenyl-propionsäureäthylester, β.β-Dichlor-hydratropasäureäthylester $C_{11}H_{12}O_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot CH(CHCl_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der α-Form des Phenylformyl-essigsäureäthylesters und PCl_5 anfangs unter Kühlung durch Eiswasser, dann unter Erwärmen auf dem Wasserbad (Wislicenus, Bilhuber, *B.* **51**, 1367). — Wurde nicht rein erhalten. Öl. Kp_{16}: 121—125°. — Gibt beim Behandeln mit strömendem Wasserdampf β-Chlor-α-phenyl-acrylsäure. Gibt mit 2 Mol Natriumäthylat in Alkohol auf dem Wasserbad β.β-Diäthoxy-α-phenyl-propionsäureäthylester.

α-Brom-α-phenyl-propionsäure, α-Brom-hydratropasäure $C_9H_9O_2Br = C_6H_5 \cdot CBr(CH_3) \cdot CO_2H$ *(S. 525).* *B.* Das Bromid entsteht durch Einw. von Brom und rotem Phosphor auf α-Phenyl-propionsäure (Salkind, Peschekerowa, Ж. **46**, 484; *C.* **1914** II, 1269).

Äthylester $C_{11}H_{13}O_2Br = C_6H_5 \cdot CBr(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Brom-α-phenyl-propionsäurechlorid oder -bromid und Alkohol (Salkind, Peschekerowa, Ж. **46**, 484; *C.* **1914** II, 1269). — Wurde nicht rein erhalten. D_4^0: 1,34. — Bei Einw. von Magnesium auf die Lösung in Äther in Gegenwart einer geringen Menge Jod erhält man Atropasäure, α-Phenyl-propionsäureäthylester und andere Produkte.

α-[4-Nitro-phenyl]-propionsäure, 4-Nitro-hydratropasäure $C_9H_9O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ *(S. 526).* *B.* Durch Erwärmen von 4-Nitro-hydratropasäurenitril mit konz. Salzsäure (Opolski, Kowalski, Pilewski, *B.* **49**, 2282). — F: 87—88°.

α-[4-Nitro-phenyl]-propionsäurenitril, 4-Nitro-hydratropasäurenitril $C_9H_8O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CN$. *B.* Aus Hydratropasäurenitril und rauchender Salpetersäure (Opolski, Kowalski, Pilewski, *B.* **49**, 2282). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 73—75°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Gibt bei Oxydation mit Chromessigsäure p-Nitro-benzoesäure. — Wird durch Alkalien vorübergehend rot gefärbt.

3. ***2-Äthyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-Äthyl-benzoesäure*** $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 526).* Gibt bei der elektrolytischen Reduktion an einer Blei-Kathode in schwefelsaurer Lösung o-Äthyl-benzylalkohol (Mayer, English, *A.* **417**, 69). Geschwindigkeit der Veresterung mit methylalkoholischer Salzsäure bei 15°: Sudborough, Turner, *Soc.* **101**, 238.

4. ***o-Tolylessigsäure, 2-Methyl-phenylessigsäure*** $C_9H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 527).* *B.* Man erhitzt o-Xylol mit Quecksilberdiäthyl und Natrium unter Durchleiten von Kohlendioxyd (Schorigin, *B.* **43**, 1941).

4.6-Dinitro-2-methyl-phenylessigsäure $C_9H_8O_6N_2 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4.6-Dinitro-2-methyl-phenylmalonsäurediäthylester beim Kochen mit Essigsäure und Schwefelsäure (Borsche, Fiedler, *B.* **46**, 2131). — Nadeln (aus Eisessig). F: 202° (Zers.). — Gibt beim Schmelzen oder beim Kochen mit Wasser 3.5-Dinitro-o-xylol.

5. ***3-Äthyl-benzol-carbonsäure-(1), 3-Äthyl-benzoesäure*** $C_9H_{10}O_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 528).* *B.* Man diazotiert 3-Äthyl-anilin in schwefelsaurer Lösung mit Natriumnitrit, versetzt das Reaktionsgemisch mit einer alkal. Lösung von Natriumcuprocyanid auf dem Wasserbad und verseift das so gewonnene 3-Äthyl-benzonitril durch Kochen mit Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung (MAYER, ENGLISH, *A.* **417**, 85, 87). — Gibt bei der Reduktion an einer Blei-Kathode in schwefelsaurer Lösung m-Äthyl-benzylalkohol.

Nitril $C_9H_9N = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* s. o. — Farbloses Öl. Kp_{25}: 116—117° (MAYER, ENGLISH, *A.* **417**, 85).

6. ***m-Tolylessigsäure, 3-Methyl-phenylessigsäure*** $C_9H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 528).* Nach Verfütterung an Hunde treten im Harn geringe Mengen Benzoesäure und m-Tolylacetursäure (s. u.) auf (FROMHERZ, HERMANNS, *H.* **89**, 114).

Chlorid $C_9H_9OCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Beim Kochen von m-Tolylessigsäure mit Thionylchlorid (FROMHERZ, HERMANNS, *H.* **89**, 117). — Stechend riechendes Öl. Kp_{15}: 136°.

m-Tolylacetaminoessigsäure, m-Tolylacetursäure $C_{11}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Findet sich in geringer Menge im Harn von Hunden nach Verfütterung von m-Tolylessigsäure (FROMHERZ, HERMANNS, *H.* **89**, 119). Entsteht aus Glykokoll und m-Tolylessigsäurechlorid in Natriumbicarbonat-Lösung (FR., H., *H.* **89**, 117). — Prismatische und wetzsteinförmige Krystalle oder Blättchen (aus Wasser). F: 149°. Löslich in Essigester, schwer löslich in Äther, unlöslich in Ligroin und Petroläther; 100 g Wasser lösen bei Zimmertemperatur 0,3 g.

m-Tolylessigsäurenitril $C_9H_9N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$ *(S. 528).* Bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) unterhalb —5° entsteht 4-Nitro-3-methyl-phenylessigsäurenitril (BARGER, EWINS, *Soc.* **97**, 2256).

3-Brommethyl-phenylessigsäurenitril, ω'-Brom-ω-cyan-m-xylol $C_9H_8NBr = CH_2Br \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Beim Kochen von ω.ω'-Dibrom-m-xylol mit Kaliumcyanid in Alkohol (GOUGH, THORPE, *Soc.* **115**, 1161). — Kp_{12}: 140—141°; Kp_{756}: 220—221° (geringe Zersetzung). — Ist beständig gegen siedende konzentrierte Salzsäure und gegen siedende 64%ige Kalilauge. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tief rotbraun.

4-Nitro-3-methyl-phenylessigsäurenitril $C_9H_8O_2N_2 = CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) auf m-Tolylessigsäurenitril unterhalb —5° (BARGER, EWINS, *Soc.* **97**, 2256). Aus der Verbindung $C_9H_8O_2N_2$ [s. bei 4-Nitro-benzylcyanid (S. 184)] beim Aufbewahren (LIFSCHITZ, JENNER, *B.* **48**, 1740). — Krystalle (aus Wasser und aus Alkohol). F: 63° (L., J.), 52° (B., E.). Kp_{21}: 200—205° (B., E.). Leicht löslich in siedendem Alkohol, löslich in siedendem Wasser (L., J.). — Liefert bei Oxydation mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung 4-Nitro-3-methyl-benzoesäure (L., J.). Bei Reduktion mit Zinn und Salzsäure, zuletzt bei 100°, entsteht 4-Amino-3-methyl-phenylessigsäurenitril (B., E.).

6-Nitro-3-methyl-phenylessigsäure $C_9H_9O_4N = CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 529).* F: 149° (MAYER, BALLE, *A.* **403**, 192). — Das Kaliumsalz ist sehr hygroskopisch.

4.6-Dinitro-3-methyl-phenylessigsäure $C_9H_8O_6N_2 = CH_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 529).* *B.* Aus 4.6-Dinitro-3-methyl-phenylmalonsäurediäthylester beim Kochen mit Essigsäure und Schwefelsäure (BORSCHE, FIEDLER, *B.* **46**, 2126). — Nadeln (aus Eisessig). F: 176° (Zers.). — Beim Schmelzen entsteht 4.6-Dinitro-m-xylol.

Äthylester $C_{11}H_{12}O_6N_2 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 529).* Nadeln (aus Alkohol). F: 70° (BORSCHE, FIEDLER, *B.* **46**, 2126). — Gibt mit 5-Chlor-2.4-dinitro-toluol in alkoh. Natriumäthylat-Lösung 4.6.4'.6'-Tetranitro-3.3'-dimethyl-diphenylessigsäureäthylester. Beim Erhitzen mit Salicylaldehyd und wenig Piperidin auf 180° entsteht 3-[4.6-Dinitro-3-methyl-phenyl]-cumarin.

7. ***p-Tolylessigsäure, 4-Methyl-phenylessigsäure*** $C_9H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 530).* *B.* Man erhitzt p-Xylol mit Quecksilberdiäthyl und Natrium unter Durchleiten von Kohlendioxyd (SCHORIGIN, *B.* **43**, 1941). Entsteht neben anderen Produkten beim Erhitzen von Methyl-p-tolyl-keton mit farblosem Schwefelammonium und Wasser unter Druck auf 215° (WILLGERODT, SCHOLTZ, *J. pr.* [2] **81**, 385). Findet sich in geringer Menge im Harn von Katzen nach Verfütterung von α-Amino-β-p-tolyl-propionsäure (DAKIN, *J. biol. Chem.* **9**, 159).

Amid $C_9H_{11}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 530).* *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Erhitzen von Methyl-p-tolyl-keton mit farblosem Schwefelammonium und Wasser auf 215° unter Druck (WILLGERODT, SCHOLTZ, *J. pr.* [2] **81**, 385).

2.6-Dinitro-4-methyl-phenylessigsäure $C_9H_8O_6N_2 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man kocht 2.6-Dinitro-4-methyl-phenylmalonsäurediäthylester mit Essigsäure und Schwefelsäure (BORSCHE, FIEDLER, *B.* **46**, 2121). — Nadeln (aus Eisessig). F: 241—242° (Zers.).

8. ***2.3-Dimethyl-benzol-carbonsäure-(1), 2.3-Dimethyl-benzoesäure, Hemellitylsäure***[1]) $C_9H_{10}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$ *(S. 531)*. *B.* Entsteht neben 3.4-Dimethyl-benzoesäure und anderen Produkten beim Erhitzen des Bariumsalzes der linksdrehenden Cantharsäure mit überschüssigem Bariumhydroxyd auf 380° (GADAMER, *Ar.* **255**, 321, 323, 330). Entsteht beim Erhitzen von 3.3.6.7-Tetramethyl-phthalid mit Kaliumhydroxyd auf 260—280° (ANGELICO, *G.* **42** II, 541). — Das Bariumsalz liefert beim Erhitzen mit Bariumoxyd o-Xylol (A.).

9. ***2.4-Dimethyl-benzol-carbonsäure-(1), 2.4-Dimethyl-benzoesäure***[1]) $C_9H_{10}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$ *(S. 531)*. *B.* Das Chlorid entsteht aus m-Xylol und Oxalylchlorid in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von $AlCl_3$ unter Kühlung (LIEBERMANN, *B.* **45**, 1205). Entsteht neben 3.4-Dimethyl-benzoesäure bei Einw. von Sauerstoff auf ein Gemisch aus Pseudocumol und Wasser im Sonnenlicht (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **22** I, 130; *B.* **46**, 419). Beim Erhitzen von 2.4.6-Tris-[2.4-dimethyl-phenyl]-1.3.5-triazin mit Salzsäure auf 220° (E. v. MEYER, NÄBE, *J. pr.* [2] **82**, 537). — F: 128° (v. M., N.).

2.4-Dimethyl-benzamid $C_9H_{11}ON = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 532)*. *B.* Man erhitzt 2.4-Dimethyl-benzonitril mit 20%iger alkoh. Kalilauge (GRIGNARD, BELLET, COURTOT, *A. ch.* [9] **4**, 46).

2.4-Dimethyl-benzonitril $C_9H_9N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CN$ *(S. 533)*. *B.* Man erhitzt N.N'-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-thioharnstoff mit Eisenpulver in Anthracen auf 280° (BAYER & Co., D. R. P. 259363; *C.* **1913** I, 1741; *Frdl.* **11**, 203). Man erhitzt 2.4-Dimethyl-phenylsenföl mit Eisenpulver in Paraffinöl auf 280° (B. & Co., D. R. P. 259364; *C.* **1913** I, 1741; *Frdl.* **11**, 204). Man setzt 4-Brom-m-xylol mit Magnesium in Gegenwart einer geringen Menge Äthylbromid um und behandelt das erhaltene 2.4-Dimethyl-phenylmagnesiumbromid mit Chlorcyan (GRIGNARD, BELLET, COURTOT, *A. ch.* [9] **4**, 45). — Kp_{16}: 110—112° (GR., B., C.). — Bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) unter Kühlung erhält man 5-Nitro-2.4-dimethyl-benzonitril neben kleineren Mengen 3(oder 6)-Nitro-2.4-dimethyl-benzonitril (BORSCHE, *A.* **386**, 366).

6-Chlor-2.4-dimethyl-benzamid $C_9H_{10}ONCl = (CH_3)_2C_6H_2Cl \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei längerem Kochen von 6-Chlor-2.4-dimethyl-benzonitril mit wäßr.-alkoh. Kalilauge (AUWERS, *B.* **44**, 809). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 167°.

6-Chlor-2.4-dimethyl-benzonitril $C_9H_8NCl = (CH_3)_2C_6H_2Cl \cdot CN$. *B.* Aus dem Oxim des 6-Chlor-2.4-dimethyl-benzaldehyds durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (AUWERS, *B.* **44**, 808). Man diazotiert 6-Chlor-2.4-dimethyl-anilin und erhitzt die gewonnene Diazoverbindung mit Cuprocyanid (AU.). — Nadeln (aus Petroläther). F: 54°. Leicht löslich. — Ist schwer verseifbar.

3.5-Dichlor-2.4-dimethyl-benzoesäure $C_9H_8O_2Cl_2 = (CH_3)_2C_6HCl_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.5-Dichlor-2.4-dimethyl-benzaldehyd durch Erhitzen über den Schmelzpunkt oder durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton (AUWERS, *B.* **44**, 805). — Blättchen (aus Benzol). F: 191°.

Methylester $C_{10}H_{10}O_2Cl_2 = (CH_3)_2C_6HCl_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Nadeln (aus Methanol). F: 49° (AUWERS, *B.* **44**, 805).

3-Jod-2.4-dimethyl-benzoesäure $C_9H_9O_2I = (CH_3)_2C_6H_2I \cdot CO_2H$. *B.* Man diazotiert 3-Amino-2.4-dimethyl-benzoesäure und setzt die erhaltene Diazoverbindung mit Kaliumjodid-Lösung um (WHEELER, HOFFMAN, *Am.* **45**, 443). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 167°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

3-Nitro-2.4-dimethyl-benzoesäure $C_9H_9O_4N = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2) \cdot CO_2H$ *(S. 534)*. Die im *Hptw.* beschriebene Verbindung von CLAUS war vermutlich unrein. — *B.* Man diazotiert 3-Nitro-5-amino-2.4-dimethyl-benzoesäure und kocht die erhaltene Diazoverbindung mit Alkohol (WHEELER, HOFFMAN, *Am.* **45**, 441). — Hellbraune Prismen (aus Benzol). F: 179°. Schwer löslich in heißem Wasser und Benzol, leicht löslich in Alkohol.

Amid $C_9H_{10}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$. Platten (aus Wasser). F: 138° (WHEELER, HOFFMAN, *Am.* **45**, 441).

5-Nitro-2.4-dimethyl-benzonitril $C_9H_8O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2) \cdot CN$ *(S. 534)*. *B.* Entsteht neben 3(oder 6)-Nitro-2.4-dimethyl-benzonitril (S. 210) bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) auf 2.4-Dimethyl-benzonitril (BORSCHE, *A.* **386**, 366). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 107—108°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. — Liefert beim Erhitzen mit Benzaldehyd und wenig Piperidin auf 190—200° 6-Nitro-3-methyl-stilben-carbonsäure-(4)-nitril oder 4-Nitro-5-methyl-stilben-carbonsäure-(2)-nitril.

[1]) Die in der älteren Literatur für diese Säure und ihre Isomeren gebräuchliche Bezeichnung als „Xylylsäure" ist in das Ergänzungswerk nicht mehr aufgenommen worden, weil sie undurchsichtig ist und leicht zu Mißverständnissen Anlaß gibt. Über Bezifferung derartiger Namen s. die entsprechenden Artikel des *Hptw.*

6-Nitro-2.4-dimethyl-benzoesäure $C_9H_9O_4N = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt 6-Nitro-2.4-dimethyl-benzonitril mit 80%iger Schwefelsäure auf 100° (KALLE & Co., D. R. P. 239092; *C.* **1911** II, 1292; *Frdl.* **10**, 488). — Gelbliche Nadeln. F: 180°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

Nitril $C_9H_8O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CN$. Vgl. auch den folgenden Artikel. — *B.* Man diazotiert 6-Nitro-2.4-dimethyl-anilin und behandelt die erhaltene Diazoverbindung mit Cuprocyanid (KALLE & Co., D. R. P. 239092; *C.* **1911** II, 1292; *Frdl.* **10**, 488). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 126°. Etwas flüchtig mit Wasserdampf.

3 (oder 6)-Nitro-2.4-dimethyl-benzonitril $C_9H_8O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CN$. Vgl. auch den vorangehenden Artikel. — *B.* Entsteht neben 5-Nitro-2.4-dimethyl-benzonitril bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) auf 2.4-Dimethyl-benzonitril (BORSCHE, *A.* **386**, 367). — Nadeln (aus Alkohol). F: 120—121°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

3.5-Dinitro-2.4-dimethyl-benzoesäure $C_9H_8O_6N_2 = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2\cdot CO_2H$ *(S. 534)*. Geht bei Reduktion mit Ammoniumsulfid in warmem Alkohol in 3-Nitro-5-amino-2.4-dimethyl-benzoesäure über (WHEELER, HOFFMAN, *Am.* **45**, 440).

10. ***1.4-Dimethyl-benzol-carbonsäure-(2), 2.5-Dimethyl-benzoesäure***[1] $C_9H_{10}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO_2H$ *(S. 534)*. *B.* Das Chlorid entsteht aus p-Xylol und Oxalylchlorid in CS_2 bei Gegenwart von $AlCl_3$ unter Kühlung (LIEBERMANN, *B.* **45**, 1205). Aus Methyl-allyl-[2.5-dimethyl-phenyl]-carbinol bei Oxydation mit Kaliumpermanganat in Kalilauge (MAZUREWITSCH, *Ж.* **46**, 23; *C.* **1914** I, 1999). — F: 132—132,5° (M.). — Überführung in eine Quecksilber enthaltende Verbindung durch Erhitzen mit Quecksilberoxyd auf 140—150°: BAYER & Co., D. R. P. 249332; *C.* **1912** II, 465; *Frdl.* **11**, 1103. — $KC_9H_9O_2$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser (M.). — $AgC_9H_9O_2$ (M.).

11. ***1.2-Dimethyl-benzol-carbonsäure-(4), 3.4-Dimethyl-benzoesäure***[1] $C_9H_{10}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO_2H$ *(S. 535)*. *B.* Das Chlorid entsteht aus o-Xylol und Oxalylchlorid in CS_2 bei Gegenwart von $AlCl_3$ unter Kühlung (LIEBERMANN, *B.* **45**, 1204). Entsteht neben 2.4-Dimethyl-benzoesäure bei Einw. von Sauerstoff auf ein Gemisch aus Pseudocumol und Wasser im Sonnenlicht (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **22** I, 129; *B.* **46**, 419). Aus Methyl-allyl-[3.4-dimethyl-phenyl]-carbinol bei Oxydation mit Kaliumpermanganat in Kalilauge (MAZUREWITSCH, *Ж.* **46**, 22; *C.* **1914** I, 1999). Entsteht neben 2.3-Dimethyl-benzoesäure und anderen Produkten beim Erhitzen des Bariumsalzes der linksdrehenden Cantharsäure mit überschüssigem Bariumhydroxyd auf 380° (GADAMER, *Ar.* **255**, 321, 323, 332). Beim Erhitzen von 2.4.6-Tris-[3.4-dimethyl-phenyl]-1.3.5-triazin mit Salzsäure auf 220° (E. v. MEYER, NÄBE, *J. pr.* [2] **82**, 537). — F: 166—167° (G.).

12. ***3.5-Dimethyl-benzol-carbonsäure-(1), 3.5-Dimethyl-benzoesäure, Mesitylensäure***[1] $C_9H_{10}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO_2H$ *(S. 536)*. *B.* Bei Einw. von Sauerstoff auf ein Gemisch aus Mesitylen und Wasser im Sonnenlicht (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **22** I, 129; *B.* **46**, 418). — Krystalle (aus Alkohol). F: 170° (C., S.). — Lumineszenz unter dem Einfluß von Kathodenstrahlen: GOLDSTEIN, *C.* **1910** I, 2057; II, 65.

Chlorid $C_9H_9OCl = (CH_3)_2C_6H_3\cdot COCl$ *(S. 536)*. Beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid auf 80—120° entsteht 1.3.5.7-Tetramethyl-anthrachinon (SEER, *M.* **33**, 39).

4-Nitro-3.5-dimethyl-benzoesäure $C_9H_9O_4N = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CO_2H$ *(S. 537)*. (Krystallisiert man die hochschmelzende Säure aus Wasser um, so schmilzt sie wieder bei 179° (J.); vgl. dagegen WHEELER, HOFFMAN, *Am.* **44**, 119; EMERSON, *Am.* **8**, 270).

4. Carbonsäuren $C_{10}H_{12}O_2$.

1. ***1.5-Dimethyl-cycloheptatrien-(1.3.5)-carbonsäure-(3)*** $C_{10}H_{12}O_2 = H_2C{<}\begin{matrix}C(CH_3):CH\\ |\\ HC:C(CH_3)\cdot CH\end{matrix}{>}C\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt das bei der Kondensation von p-Xylol mit Diazoessigsäureester entstandene Reaktionsgemisch im Rohr auf 160—170° und verseift mit methylalkoholischer Kalilauge (BUCHNER, SCHULZE, *A.* **377**, 275). Aus 2.5-Dimethyl-norcaradien-(2.4)-carbonsäure-(7)-amid (S. 215) durch Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 160 bis 170° und nachfolgendes Verseifen des Amids oder durch Erhitzen mit Wasser auf 180—190° (B., SCH.). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol oder Essigsäure). F: 136—137°. Sehr wenig löslich in heißem Wasser. — Beständig an der Luft. Wird von Permanganat in Sodalösung leicht oxydiert. Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in $NaHCO_3$-Lösung 1.5-Dimethyl-cycloheptadien-(1.5)-carbonsäure-(3), mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platinmohr in

[1]) Vgl. Anm. 1 auf S. 209.

Äther 1.5-Dimethyl-cycloheptan-carbonsäure-(3). Beständig gegen siedende Alkalilauge. Gibt beim Erhitzen mit 50%iger Schwefelsäure 2.5-Dimethyl-phenylessigsäure. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die allmählich in Rotbraun übergeht. — $AgC_{10}H_{11}O_2$. Sehr wenig löslich in Wasser.

Methylester $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_7H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Kp_{12}: 120—121° (BUCHNER, SCHULZE, *A.* **377**, 276).

Amid $C_{10}H_{13}ON = (CH_3)_2C_7H_5 \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 136—137° (BUCHNER, SCHULZE, *A.* **377**, 276).

2. *γ-Phenyl-propan-α-carbonsäure, γ-Phenyl-buttersäure* $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 539)*. *B.* Aus γ-Phenyl-buttersäurenitril beim Verseifen mit siedender wäßrig-alkoholischer Kalilauge oder mit Salzsäure im Rohr bei 110° (v. BRAUN, *B.* **43**, 2844). Aus α.α-Dibrom-γ-phenyl-buttersäure oder α.α-Dijod-γ-phenyl-buttersäure durch Behandeln mit Zink und Essigsäure (BOUGAULT, *C. r.* **163**, 482; *Bl.* [4] **21**, 251). Zur Bildung aus [γ-Phenyl-propyl]-magnesiumbromid durch Einw. von CO_2 vgl. RUPE, PROSKE, *B.* **43**, 1233. — Kp_{15}: 171° (PRZEWALSKI, *Ж.* **49**, 569; *C.* **1923** III, 664). — Gibt bei der Oxydation mit alkal. $KMnO_4$-Lösung Oxalsäure, Benzoesäure und Benzoylameisensäure (PRZ.).

Äthylester $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Öl. Kp_{10}: 130—131° v. BRAUN, *B.* **44**, 2871).

l-Menthylester $C_{20}H_{30}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. Öl. Kp_{10}: 205°; $[\alpha]_D^{20}$: —57,0° (in Benzol; p = 10) (RUPE, *A.* **395**, 119).

Chlorid $C_{10}H_{11}OCl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$ *(S. 539)*. Kp_9: 119° (RUPE, *A.* **395**, 118).

Amid $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 539)*. *B.* Aus α.α-Dibrom-γ-phenyl-buttersäureamid bei der Einw. von Zink und Essigsäure (BOUGAULT, *C. r.* **159**, 632; *A. ch.* [9] **5**, 343).

Nitril $C_{10}H_{11}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Beim Erwärmen von [γ-Jod-propyl]-benzol (v. BRAUN, *B.* **43**, 2843) oder [γ-Brom-propyl]-benzol (RUPE, *A.* **395**, 118) mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol. Aus [γ-Phenyl-propyl]-magnesiumbromid und Dicyan (GRIGNARD, BELLET, COURTOT, *A. ch.* [9] **12**, 366). — Intensiv riechende Flüssigkeit. Kp_{10}: 129—131° (G., B., C.); Kp_{11}: 132—133° (R.); Kp_{16}: 142—145° (v. BR.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und (sorgfältig getrocknetem) Alkohol δ-Phenyl-butylamin (v. BR.).

α.α-Dibrom-γ-phenyl-buttersäure $C_{10}H_{10}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CBr_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Semicarbazon der Benzylbrenztraubensäure und Brom in Natronlauge (BOUGAULT, *C. r.* **163**, 482; *Bl.* [4] **21**, 253). Aus dem Amid beim Erhitzen mit konz. Salzsäure und Eisessig im Rohr auf 100° (B., *Bl.* [4] **21**, 257). — F: 134°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Einw. von Zink und Essigsäure γ-Phenyl-buttersäure. Das Natriumsalz gibt beim Erwärmen mit Natriumacetat oder Soda in wäßr. Lösung die beiden α-Brom-γ-phenyl-crotonsäuren sowie Benzylbrenztraubensäure. — Das Natriumsalz ist schwer löslich.

α.α-Dibrom-γ-phenyl-buttersäureamid $C_{10}H_{11}ONBr_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CBr_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 3.5-Dioxy-6-β-phenäthyl-1.2.4-triazin und Brom in Natronlauge (BOUGAULT, *C. r.* **159**, 632; *A. ch.* [9] **5**, 343). — Krystalle. F: 139°. — Liefert bei der Einw. von Zink und Essigsäure γ-Phenyl-buttersäureamid (B.). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure und Eisessig im Rohr auf 100° entsteht α.α-Dibrom-γ-phenyl-buttersäure (B., *Bl.* [4] **21**, 257).

α.α-Dijod-γ-phenyl-buttersäure $C_{10}H_{10}O_2I_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CI_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Semicarbazon der Benzylbrenztraubensäure und Jod in alkal. Lösung (BOUGAULT, *C. r.* **163**, 482; *Bl.* [4] **21**, 250). — F: 145° (Zers.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. — Liefert bei der Einw. von Zink und Essigsäure γ-Phenyl-buttersäure. Beim Erhitzen der wäßr. Lösung des Natriumsalzes der α.α-Dijod-γ-phenyl-buttersäure, besonders schnell in Gegenwart von Natriumacetat, erhält man die beiden isomeren α-Jod-γ-phenyl-crotonsäuren; in Gegenwart von Soda erhält man vorwiegend Benzylbrenztraubensäure. — Das Natriumsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich, in heißem Wasser leicht löslich.

3. *Inaktive β-Phenyl-propan-α-carbonsäure, β-Phenyl-buttersäure, β-Methyl-hydrozimtsäure* $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Öl. Kp_9: 118° (v. BRAUN, GRABOWSKI, KIRSCHBAUM, *B.* **46**, 1276). — Gibt bei der Einw. von Natrium und (wasserhaltigem?) Alkohol β-Methyl-hydrozimtsäure und γ-Phenyl-butylalkohol.

Chlorid $C_{10}H_{11}OCl = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COCl$ *(S. 541)*. *B.* Aus β-Methyl-hydrozimtsäure bei der Einw. von Phosphorpentachlorid (v. BRAUN, GRABOWSKI, KIRSCHBAUM,

B. **46**, 1280) oder von Thionylchlorid (STEINKOPF, BESSARITSCH, *B.* **47**, 2928 Anm. 2). — Kp_{11}: 114° (v. BR., G., K.).

Amid $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 541)*. *B.* Aus β-Methyl-hydrozimtsäurechlorid und Ammoniak in Äther (v. BRAUN, GRABOWSKI, KIRSCHBAUM, *B.* **46**, 1280). — F: 98,5°.

β-Phenyl-buttersäureester des gewöhnlichen d-Carvoxims $C_{20}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot N : C_{10}H_{14}$. *B.* Aus β-Methyl-hydrozimtsäurechlorid und d-Carvoxim in Benzol + Pyridin (RUPE, *A.* **395**, 145). — Fast farbloses Öl. $[\alpha]_D^{20}$: +22,8° (in Benzol; p = 9,9).

β-[4-Chlor-phenyl]-buttersäure $C_{10}H_{11}O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus den beiden stereoisomeren 4-Chlor-β-methyl-zimtsäuren in Methanol oder aus ihren Natriumsalzen in Wasser bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium (v. BRAUN, HEIDER, *B.* **49**, 1274). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 81°.

β-[4-Chlor-phenyl]-buttersäureäthylester $C_{12}H_{15}O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Chlor-β-methyl-zimtsäureäthylester bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Methanol (v. BRAUN, HEIDER, *B.* **49**, 1274). — Öl. Kp_{12}: 128—134°.

β-[4-Chlor-phenyl]-buttersäurechlorid $C_{10}H_{10}OCl_2 = C_6H_4Cl \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COCl$. Kp_{16}: 156—158° (v. BRAUN, HEIDER, *B.* **49**, 1274). — Gibt bei der Einw. von $AlCl_3$ in Petroläther 6-Chlor-3-methyl-hydrindon-(1).

α,β-Dibrom-β-[4-chlor-phenyl]-buttersäure $C_{10}H_9O_2ClBr_2 = C_6H_4Cl \cdot CBr(CH_3) \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Aus den beiden stereoisomeren 4-Chlor-β-methyl-zimtsäuren bei der Einw. von Brom in CS_2 (v. BRAUN, HEIDER, *B.* **49**, 1273). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 126° (Zersetzung).

β-[4-Nitro-phenyl]-buttersäurechlorid $C_{10}H_{10}O_3NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Aus β-[4-Nitro-phenyl]-buttersäure bei der Einw. von Phosphorpentachlorid (v. BRAUN, HEIDER, *B.* **49**, 1276). — F: 58°. Kp_{17}: 190—200°.

4. ***α-Phenyl-propan-α-carbonsäure, α-Phenyl-buttersäure, Äthyl-phenyl-essigsäure*** $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$ *(S. 541)*. Verhalten im Organismus des Hundes nach subcutaner Injektion: FRIEDMANN, TÜRK, *Bio. Z.* **55**, 433.

α-Phenyl-buttersäure-[β-oxy-äthylester] $C_{12}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Man erhitzt das Natriumsalz der Äthylphenylessigsäure mit 1 Mol Äthylenchlorid und Wasser im Autoklaven auf 110—120° (BAYER & Co., D. R. P. 248525; *C.* **1912** II, 298; *Frdl.* **11**, 1180). — Kp_4: 166°.

α-Phenyl-buttersäureamid $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. F: 86° (BAYER & Co., D. R. P. 249241; *C.* **1912** II, 396; *Frdl.* **10**, 1165).

N-[α-Phenyl-butyryl]-harnstoff $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Verschmelzen von α-Phenyl-buttersäurechlorid mit Harnstoff (BAYER & Co., D. R. P. 249241; *C.* **1912** II, 396; *Frdl.* **10**, 1165). — F: 147°.

α-Phenyl-buttersäurenitril $C_{10}H_{11}N = C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CN$ *(S. 541)*. *B.* Aus Benzylcyanid, Natriumamid und Äthyljodid in äther. Lösung (BODROUX, TABOURY, *C. r.* **150**, 532; *Bl.* [4] **7**, 667). — Kp_{765}: 238—240°; Kp_{15}: 114—115°. D^{14}: 0,977. Löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser. Flüchtig mit Wasserdampf.

5. ***Inaktive α-Phenyl-propan-β-carbonsäure, β-Phenyl-isobuttersäure, Methyl-benzyl-essigsäure, α-Benzyl-propionsäure, α-Methyl-hydrozimtsäure*** $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 542)*. *B.* Durch Einw. von Magnesium in Gegenwart von etwas Jod auf β-Brom-β-phenyl-isobuttersäureäthylester in Äther (SALKIND, GRABOWSKI, *Ж.* **46**, 505; *C.* **1914** II, 1270). — Gibt bei der Einw. von Natrium und (wasserhaltigem?) Alkohol β-Benzyl-propylalkohol und α-Methyl-hydrozimtsäure (v. BRAUN, GRABOWSKI, KIRSCHBAUM, *B.* **46**, 1278).

Chlorid $C_{10}H_{11}OCl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COCl$ *(S. 542)*. Kp_{17}: 121° (RUPE, *A.* **395**, 144).

β-Phenyl-isobuttersäureester des gewöhnlichen d-Carvoxims $C_{20}H_{25}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot N : C_{10}H_{14}$. *B.* Aus α-Methyl-hydrozimtsäurechlorid und d-Carvoxim in Benzol + Pyridin (RUPE, *A.* **395**, 144). — Öl. $[\alpha]_D^{20}$: +23,8° (in Benzol; p = 10).

β-Brom-β-phenyl-isobuttersäure $C_{10}H_{11}O_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von β-Oxy-β-phenyl-isobuttersäure mit Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 60° (SALKIND, GRABOWSKI, *Ж.* **46**, 505; *C.* **1914** II, 1270). — Krystalle. F: 106—107°. Löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Reizt die Schleimhäute.

β-Brom-*β*-phenyl-isobuttersäureäthylester $C_{12}H_{15}O_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure durch Überführung in das Chlorid und Erwärmen desselben mit Alkohol (SALKIND, GRABOWSKI, *Ж.* **46**, 505; *C.* **1914** II, 1270). — Angenehm riechende gelbliche Flüssigkeit. D_4^0: 1,1361; D_4^{15}: 1,1342; n_D^{15}: 1,4958. — Spaltet bei der Destillation Bromwasserstoff ab. Liefert bei der Einw. von Magnesium in Gegenwart von etwas Jod in Äther und nachfolgendem Verseifen des Reaktionsproduktes *β*-Phenyl-isobuttersäure und *δ*-Oxy-*γ.ε*-diphenyl-*δ*-[*α*-methyl-*β*-phenyl-äthyl]-heptan-*β.ζ*-dicarbonsäure.

6. ***β*-Phenyl-propan-*β*-carbonsäure, *α*-Phenyl-isobuttersäure, Dimethyl-phenyl-essigsäure** $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ *(S. 543)*. *B.* Aus dem Amid (s. u.) durch Verseifen mit siedender 20%iger Schwefelsäure oder mit Natriumnitrit und Salzsäure (HALLER, BAUER, *C. r.* **155**, 1582; *A. ch.* [9] **9**, 10). Zur Bildung aus *α*-Brom-isobuttersäure-ester bei der Einw. von $AlCl_3$ und Benzol vgl. BRANDER, *R.* **37**, 68. — Prismen (aus Alkohol). F: 80—81° (H., BAU.).

S. 543, Zeile 10 v. u. statt „Caliumsalz" lies „Calciumsalz".

α-Phenyl-isobutyramid $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 544)*. *B.* Beim Erwärmen des Nitrils (s. u.) mit 85%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (HALLER, BAUER, *C. r.* **155**, 1582; *A. ch.* [9] **9**, 9). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol *β*-Phenyl-isobutylalkohol und *β*-Phenyl-isobutylamin (H., BAU.). Gibt mit Brom in alkal. Lösung *α*-Phenyl-isopropylamin (BRANDER, *R.* **37**, 68).

α-Phenyl-isobutyronitril $C_{10}H_{11}N = C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$ *(S. 544)*. *B.* Aus Benzylcyanid bei zweimaliger aufeinanderfolgender Einw. von Natriumamid und Methyljodid (HALLER, BAUER, *C. r.* **155**, 1582; *A. ch.* [9] **9**, 9). — Kp_{20}: 114—116°.

7. ***2*-Propyl-benzol-carbonsäure-(1), 2-Propyl-benzoesäure** $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 544)*. Kinetik der Veresterung mit Methanol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 20°: SUDBOROUGH, TURNER, *Soc.* **101**, 238.

2-[*γ*-Chlor-propyl]-benzoesäure $C_{10}H_{11}O_2Cl = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 2-[*γ*-Chlor-propyl]-benzonitril mit Salzsäure im Rohr auf 150° (v. BRAUN, BARTSCH, *B.* **45**, 3388). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 79°.

2-[*γ*-Chlor-propyl]-benzonitril $C_{10}H_{10}NCl = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Aus diazotiertem 2-[*γ*-Chlor-propyl]-anilin bei der Einw. von Kupfercyanür (v. BRAUN, BARTSCH, *B.* **45**, 3388). — Hellgelbes Öl. Kp_{12}: 153°. Flüchtig mit Wasserdampf.

8. ***β*-o-Tolyl-propionsäure, o-Xylylessigsäure, 2-Methyl-hydrozimtsäure** $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

β-Brom-*β*-o-tolyl-propionsäure, *β*-Brom-2-methyl-hydrozimtsäure $C_{10}H_{11}O_2Br = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Methyl-zimtsäure bei der Einw. von Bromwasserstoffsäure (v. AUWERS, *A.* **413**, 295). — Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 125—126°. — Liefert beim Erwärmen mit Sodalösung o-Methyl-styrol.

9. ***β*-p-Tolyl-propionsäure, p-Xylylessigsäure, 4-Methyl-hydrozimtsäure** $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 545)*. *B.* Aus 2.5-Dimethyl-norcaradien-(2.4)-carbonsäure-(7)-äthylester beim Erhitzen auf 180°; der erhaltene Ester wird durch Alkalilauge oder Säure verseift (BUCHNER, SCHULZE, *A.* **377**, 263, 282). — F: 117°.

Amid $C_{10}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 545)*. Nadeln (aus Wasser oder Äther). F: 135° (BUCHNER, SCHULZE, *A.* **377**, 283).

α.β-Dibrom-*β*-p-tolyl-propionsäure-d-bornylester $C_{20}H_{26}O_2Br_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Aus 4-Methyl-zimtsäure-d-bornylester und Brom in Tetrachlorkohlenstoff (BAYER & Co., D. R. P. 252158; *C.* **1912** II, 1589; *Frdl.* **11**, 946; I G.-Farbenind., Priv.-Mitt.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 90—91°.

10. ***4*-Isopropyl-benzol-carbonsäure-(1), 4-Isopropyl-benzoesäure, *p*-Cuminsäure, Cuminsäure** $C_{10}H_{12}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 546)*. *B.* Aus p-Cymol bei der Einw. von Sauerstoff und Wasser im Sonnenlicht (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **20** II, 676; *B.* **45**, 42). Aus rechtsdrehendem $\Delta^{1,8}$-Dihydrocuminaldehyd bei der Oxydation mit Silberoxyd in verd. Alkohol (FRANCESCONI, SERNAGIOTTO, *R. A. L.* [5] **20** II, 392). — F: 116—117° (F., S.), 119° (C., S.).

11. ***α*-p-Tolyl-propionsäure, Methyl-p-tolyl-essigsäure, 4-Methyl-hydratropasäure** $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

β.β-Dichlor-*α*-p-tolyl-propionsäure $C_{10}H_{10}O_2Cl_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CHCl_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus [4-Methyl-4-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-yliden]-essigsäure durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbad (AUWERS, *B.* **44**, 599). — Nadeln (aus Ligroin). F: 156°. Leicht

löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol, schwer in Äther und Ligroin. — Liefert beim Erwärmen mit Natronlauge β-Chlor-α-p-tolyl-acrylsäure.

β.β-Dichlor-α-p-tolyl-propionsäureäthylester $C_{12}H_{14}O_2Cl_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CHCl_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4)-essigsäure-(4)-äthylester oder [4-Methyl-4-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-yliden]-essigsäureäthylester beim Erhitzen (AUWERS, *B.* **44**, 598). — Kp_{15}: 162—164°; Kp_{20}: 173—175°. $D_4^{20,4}$: 1,2011. $n_\alpha^{18,7}$: 1,5173; $n_\beta^{18,7}$: 1,5214; $n_\beta^{18,7}$: 1,5317; $n_\gamma^{18,7}$: 1,5407.

12. ***2-Äthyl-phenylessigsäure*** $C_{10}H_{12}O_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Nitril (s. u.) beim Kochen mit alkalischer Wasserstoffperoxyd-Lösung (MAYER, ENGLISH, *A.* **417**, 72). — Krystalle (aus Ligroin). F: 83,5°. — Das Kaliumsalz gibt beim Erhitzen mit 2-Nitro-benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid im Rohr auf dem Wasserbad 2-Nitro-α-[2-äthyl-phenyl]-zimtsäure (M., E., *A.* **417**, 80).

Äthylester $C_{12}H_{16}O_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Äthyl-phenylessigsäure und siedendem Alkohol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (MAYER, ENGLISH, *A.* **417**, 73). — Öl.

Nitril $C_{10}H_{11}N = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus o-Äthyl-benzylbromid und Natriumcyanid in Alkohol beim Erhitzen (MAYER, ENGLISH, *A.* **417**, 71). — Schwach nach Blausäure riechendes Öl. Kp_{752}: 257—258°.

13. ***3-Äthyl-phenylessigsäure*** $C_{10}H_{12}O_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Nitril (s. u.) beim Kochen mit Kalilauge und Wasserstoffperoxyd (MAYER, ENGLISH, *A.* **417**, 87). — Schuppen (aus Ligroin). F: 62—64°. — Das Kaliumsalz gibt beim Erhitzen mit 2-Nitro-benzaldehyd, Zinkchlorid und Essigsäureanhydrid auf 120° in CO_2-Atmosphäre 2-Nitro-α-[3-äthyl-phenyl]-zimtsäure.

Nitril $C_{10}H_{11}N = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus m-Äthyl-benzylbromid und Natriumcyanid in Alkohol beim Erhitzen (MAYER, ENGLISH, *A.* **417**, 87). — Kp_{761}: 250—254°.

14. ***[4.4-Dimethyl-cyclohexadien-(2.5)-yliden]-essigsäure*** $C_{10}H_{12}O_2 = (CH_3)_2C{<}\begin{matrix}CH:CH\\CH:CH\end{matrix}{>}C:CH \cdot CO_2H$.

[4-Methyl-4-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-yliden]-essigsäure $C_{10}H_{10}O_2Cl_2 = \begin{matrix}CH_3\\Cl_2HC\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}CH:CH\\CH:CH\end{matrix}{>}C:CH \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Äthylester (s. u.) durch Verseifen mit alkoh. Kalilauge (AUWERS, *B.* **44**, 596). Aus 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4)-essigsäure-(4) bei der Einw. von wasserfreier Ameisensäure in der Kälte (AU.). — Krystalle (aus Ligroin). F: 107—108°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Geht durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbad in β.β-Dichlor-α-p-tolyl-propionsäure über.

Äthylester $C_{12}H_{14}O_2Cl_2 = (CHCl_2)(CH_3)C_6H_4:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4)-essigsäure-(4)-äthylester beim Schütteln mit 98%iger Ameisensäure (AUWERS, *B.* **44**, 594). Aus dem Silbersalz der [4-Methyl-4-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-yliden]-essigsäure und Äthyljodid in Äther (AU.). — Öl. $D_4^{21,6}$: 1,2151. $n_\alpha^{22,1}$: 1,5617; $n_\beta^{22,1}$: 1,5691; $n_\beta^{22,1}$: 1,5898. — Lagert sich bei der Vakuumdestillation in β.β-Dichlor-α-p-tolyl-propionsäureäthylester um. Gibt bei der Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure [2(oder 3)-Methyl-4-formyl-phenyl]-essigsäureäthylester.

15. ***2.5-Dimethyl-phenylessigsäure*** $C_{10}H_{12}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 551)*. *B.* Aus 2.5-Dimethyl-norcaradien-(2.4)-carbonsäure-(7)-amid oder 1.5-Dimethyl-cycloheptatrien-(1.3.5)-carbonsäure-(3) beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure (BUCHNER, SCHULZE, *A.* **377**, 262, 281). — F: 128—129°.

16. ***3.5-Dimethyl-phenylessigsäure*** $C_{10}H_{12}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 552)*. *B.* Aus [3.5-Dimethyl-cyclohexen-(2)-yliden]-essigsäure durch Einw. von Brom in Chloroform und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Sodalösung (AUWERS, PETERS, *B.* **43**, 3108). Beim Erwärmen von Mesitylen mit Quecksilberdiäthyl und Natrium unter Durchleiten von CO_2 (SCHORIGIN, *B.* **43**, 1941). — F: 99,5—100,5° (SCH.,) 100° (AU., P.), 103° (CARRÉ, *C. r.* **151**, 151; *Bl.* [4] **7**, 845).

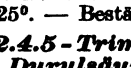
Äthylester $C_{12}H_{16}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Kp_{15}: 141—142° (CARRÉ, *C. r.* **151**, 151; *Bl.* [4] **7**, 845).

17. ***1.3.5-Trimethyl-benzol-carbonsäure-(2), Mesitylen-oso-carbonsäure, 2.4.6-Trimethyl-benzoesäure*** $C_{10}H_{12}O_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CO_2H$ *(S. 553)*. *B.* Beim Einleiten von CO_2 in eine äther. Lösung der Magnesiumverbindung des 2-Brom-mesitylens (BAMFORD, SIMONSEN, *Soc.* **97**, 1906). Bei der Einw. von Chlorcyan auf die Magnesiumverbindung des 2-Brom-mesitylens in Äther, neben 2.4.6-Trimethyl-benzoesäurenitril und

2-Chlor-mesitylen (GRIGNARD, BELLET, COURTOT, *A. ch.* [9] **4**, 46). — F: 151° (G., B., C.), 151—152° (B., S.). — Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,15) im Rohr bei 170—180° Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.3.5) (B., S.).

2.4.6-Trimethyl-benzonitril, eso-Cyan-mesitylen $C_{10}H_{11}N = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CN$ *(S. 553)*. *B.* s. o. bei der Säure. — F: 55° (GRIGNARD, BELLET, COURTOT, *A. ch.* [9] **4**, 46). Kp_{16}: 125°. — Beständig gegen Alkalien.

18. ***2.4.5-Trimethyl-benzol-carbonsäure-(1), 2.4.5-Trimethyl-benzoesäure, Durylsäure*** $C_{10}H_{12}O_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CO_2H$ *(S. 554)*. *B.* Aus 2.4.5-Trimethyl-acetophenon durch Oxydation mit Natriumhypobromit-Lösung bei 70° (MILLS, *Soc.* **101**, 2192). — Liefert bei der Oxydation mit heißer alkalischer Permanganat-Lösung Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.4.5). — $NaC_{10}H_{11}O_2 + 2H_2O$. Krystalle (aus Aceton). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

19. ***2.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.4]-heptadien-(2.4)-carbonsäure-(7), 2.5-Dimethyl-norcaradien-(2.4)-carbonsäure-(7)*** $C_{10}H_{12}O_2 =$  *B.* Der Methylester bezw. der Äthylester entsteht in geringer Menge neben den Estern der 1.5-Dimethyl-cycloheptatrien-(1.3.5)-carbonsäure-(3) und der β-p-Tolyl-propionsäure sowie anderen Produkten bei der Einw. von Diazoessigsäureester auf p-Xylol in der Siedehitze; wurde in Form des Amids isoliert (BUCHNER, SCHULZE, *A.* **377**, 260, 272). — Die rohen Ester lagern sich anscheinend beim Erhitzen auf 180° in die Ester der β-p-Tolyl-propionsäure um.

Amid $C_{10}H_{13}ON = C_9H_{11} \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Methylester beim Schütteln mit Ammoniak (BUCHNER, SCHULZE, *A.* **377**, 273). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 163° bis 164° (Zers.). — Färbt sich an der Luft gelb. Reduziert alkal. Permanganat-Lösung. Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 160—170° in das Amid der 1.5-Dimethyl-cycloheptatrien-(1.3.5)-carbonsäure-(3) über. Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure 2.5-Dimethyl-phenylessigsäure. Bei kurzem Erwärmen mit verd. Natronlauge erhält man 1.5-Dimethyl-cycloheptatrien-(2.5.7)-carbonsäure-(3)(?) (F: 98—99°). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

5. Carbonsäuren $C_{11}H_{14}O_2$.

1. ***δ-Phenyl-butan-α-carbonsäure, δ-Phenyl-n-valeriansäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 556)*. *B.* Aus Methyl-[δ-phenyl-butyl]-keton durch Oxydation mit eiskalter Hypobromit-Lösung (BORSCHE, *B.* **44**, 2595). Aus Cinnamalessigsäure bei der Hydrierung in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Kaliumcarbonat-Lösung (Bo., *B.* **45**, 621). Aus [γ-Phenyl-propyl]-malonsäure beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (Bo., *B.* **45**, 622) oder besser im Vakuum auf ca. 200° (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* **45**, 2178). Aus dem Nitril (s. u.) durch Verseifen mit siedender wäßrig-alkoholischer Alkalilauge im Überschuß (v. Br., *B.* **43**, 2847). — F: 58—59° (v. Br.), 60—61° (PRZEWALSKI, *Ж.* **49**, 571; *C.* **1923** III, 664), 61° (Bo., *B.* **44**, 2595). — Gibt bei der Einw. von alkal. $KMnO_4$-Lösung Bernsteinsäure, Oxalsäure, Benzoesäure und Benzoylameisensäure (Prz.).

Methylester $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Öl. Kp_{35}: 173° (BORSCHE, *B.* **44**, 2596).

Äthylester $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Kp_{11}: 150° (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* **45**, 2178). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol ε-Phenyl-n-amylalkohol.

Amid $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 556)*. *B.* Bei kurzem Kochen von δ-Phenyl-n-valeriansäurenitril mit wenig Alkali in wäßrig-alkoholischer Lösung (v. BRAUN, *B.* **43**, 2847). — F: 109°.

Nitril $C_{11}H_{13}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus [δ-Jod-butyl]-benzol beim Kochen mit Kaliumcyanid in wäßrig-alkoholischer Lösung (v. BRAUN, *B.* **43**, 2847). Man hydriert eine Suspension des Kaliumsalzes der Cinnamal-cyanessigsäure in Wasser bei Gegenwart von kolloidalem Palladium, säuert an und destilliert das Reaktionsprodukt wiederholt unter vermindertem Druck (BORSCHE, *B.* **45**, 623). — Durchdringend riechendes Öl. Kp_{17}: 157—161° (v. Br.).

α-Brom-δ-phenyl-n-valeriansäure $C_{11}H_{13}O_2Br = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Aus [γ-Phenyl-propyl]-brommalonsäure durch Destillation unter 15 mm Druck oder durch Erhitzen über den Schmelzpunkt (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **45**, 388). — F: 85°.

α.β.γ.δ-Tetrabrom-δ-phenyl-n-valeriansäure $C_{11}H_{10}O_2Br_4 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ *(S. 557)*. F: 248—250° (NOTTBOHM, *A.* **412**, 67).

2. ***Inaktive α-Phenyl-butan-α-carbonsäure, α-Phenyl-n-valeriansäure, Propyl-phenyl-essigsäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$ *(S. 557)*. Kp: 280° (Bayer & Co., D. R. P. 249241; *C.* 1912 II, 396; *Frdl.* 10, 1164).

Amid $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus α-Phenyl-n-valeriansäure durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Phosphorpentachlorid und Ammoniak (Bayer & Co., D. R. P. 249241; *C.* 1912 II, 396; *Frdl.* 10, 1164). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 83—85°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser.

Nitril $C_{11}H_{13}N = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CN$ *(S. 558)*. *B.* Aus Benzylcyanid, Natriumamid und Propylbromid in siedender ätherischer Lösung (Bodroux, Taboury, *C. r.* 150, 532; *Bl.* [4] 7, 668). — Kp_{750}: 254—255°; Kp_{13}: 125—128°. D^{15}: 0,960. Löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser. Flüchtig mit Wasserdampf.

3. ***β-Methyl-γ-phenyl-propan-α-carbonsäure, γ-Phenyl-isovaleriansäure, β-Benzyl-buttersäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 558)*. *B.* Aus β-Benzal-buttersäure bei aufeinanderfolgender Behandlung mit Jodwasserstoffsäure und mit Natriumamalgam in alkoh.-essigsaurer Lösung (Anschütz, Motschmann, *A.* 407, 88). — Kp_{13}: 172°.

Chlorid $C_{11}H_{13}OCl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COCl$ *(S. 558)*. *B.* Aus γ-Phenyl-isovaleriansäure und Thionylchlorid (Anschütz, Motschmann, *A.* 407, 89). — Kp_{14}: 133—135°.

4. ***δ-Phenyl-butan-β-carbonsäure, α-Methyl-γ-phenyl-buttersäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. Ist nicht identisch mit der von Willgerodt, Merk (*J. pr.* [2] 80, 198) *(S. 559)* als α-Methyl-γ-phenyl-buttersäure bezeichneten Verbindung (v. Braun, Kirschbaum, *B.* 47, 264). — *B.* Aus Methyl-β-phenäthyl-malonsäure durch Erwärmen auf 150—180° (v. Br., K., *B.* 47, 264; Schroeter, Lichtenstadt, Irineu, *B.* 51, 1599). — Erstarrt nicht bei wochenlangem Aufbewahren in der Kälte (v. Br., K.). Kp_{19}: 180° (v. Br., K.); Kp_{11}: 167° (Sch., L., I.).

Äthylester $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Kp_{17}: 143—144° (v. Braun, Kirschbaum, *B.* 47, 264). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol β-Methyl-δ-phenyl-butylalkohol.

Chlorid $C_{11}H_{13}OCl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COCl$. *B.* Aus α-Methyl-γ-phenyl-buttersäure und Phosphorpentachlorid (Schroeter, Lichtenstadt, Irineu, *B.* 51, 1600). — Öl. Kp_{19}: 125°. — Gibt bei der Einw. von $AlCl_3$ in Petroläther in der Wärme 1-Oxo-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin.

5. ***β-Phenyl-butan-α-carbonsäure, β-Phenyl-n-valeriansäure, β-Äthyl-hydrozimtsäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus [α-Phenyl-propyl]-malonsäure beim Erhitzen auf 150° (Reynolds, *Am.* 44, 316). — Krystalle (aus Äther). F: 66°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

6. ***γ-Phenyl-butan-β-carbonsäure, α-Methyl-β-phenyl-buttersäure, α.β-Dimethyl-hydrozimtsäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ *(S. 559)*. *B.* Durch Reduktion von flüssiger oder fester α.β-Dimethyl-zimtsäure in neutraler wäßriger Lösung mit Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidalem Palladium (Rupe, Steiger, Fiedler, *B.* 47, 71). — Prismen (aus Gasolin). F: 137—138°. Geht bei weiterem Umkrystallisieren in Nadeln vom Schmelzpunkt 130—131,5° über.

β-Chlor-α.β-dimethyl-hydrozimtsäure $C_{11}H_{13}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CCl(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in flüssige α.β-Dimethyl-zimtsäure unter Eiskühlung (Rupe, Steiger, Fiedler, *B.* 47, 72). — Nadeln (aus Benzin). Unlöslich in kaltem Wasser. — Wird durch siedendes Wasser zersetzt.

α.β-Dibrom-α.β-dimethyl-hydrozimtsäure $C_{11}H_{12}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CBr(CH_3) \cdot CBr(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus α.β-Dimethyl-zimtsäure und Brom in Chloroform (Rupe, Steiger, Fiedler, *B.* 47, 70). — Nadeln (aus Petroläther). Zersetzt sich bei 110°.

7. ***β-Methyl-α-phenyl-propan-α-carbonsäure, α-Phenyl-isovaleriansäure, Isopropyl-phenyl-essigsäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ *(S. 559)*. *B.* Durch Verseifen des Nitrils (s. u.) mit siedender amylalkoholischer Kalilauge (Bodroux, Taboury, *Bl.* [4] 7, 669). — Prismen (aus Ligroin). F: 61—62°.

Amid $C_{11}H_{15}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 559)*. *B.* Durch Kochen des Nitrils mit alkoh. Kalilauge (Bodroux, Taboury, *C. r.* 150, 533; *Bl.* [4] 7, 669). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 111—112° (vgl. jedoch den abweichenden Schmelzpunkt im *Hptw.*).

Nitril $C_{11}H_{13}N = (CH_3)_2CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus Benzylcyanid, Natriumamid und Isopropylbromid in siedender ätherischer Lösung (Bodroux, Taboury, *C. r.* 150, 532; *Bl.* [4] 7, 668). — Kp_{745}: 245—249°. $D^{15,5}$: 0,967. Löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser. Flüchtig mit Wasserdampf. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge das Amid (s. o.), beim Kochen mit amylalkoholischer Kalilauge die freie Säure (s. o.).

8. ***β-Methyl-α-phenyl-propan-β-carbonsäure, Dimethyl-benzyl-essigsäure, α.α-Dimethyl-β-phenyl-propionsäure, α.α-Dimethyl-hydrozimtsäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ *(S. 559)*. — $AgC_{11}H_{13}O_2$. Krystalle (HALLER, BAUER, *A. ch.* [9] **9**, 19).

Methylester $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei mehrtägigem Kochen von α.α-Dimethyl-hydrozimtsäure mit Natriummethylat und überschüssigem Methyljodid in Methanol (HALLER, BAUER, *A. ch.* [9] **9**, 20). — Eigenartig riechende Flüssigkeit. Kp_{23}: 121—122°.

Äthylester $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Brom-α.α-dimethyl-hydrozimtsäureäthylester bei der Einw. von mit Jod aktiviertem Magnesium in Äther auf dem Wasserbad (SALKIND, *Ж.* **46**, 497; *C.* **1914** II, 1269). — Kp: 235—240° (Zers.); Kp_{13}: 136—138°. Flüchtig mit Wasserdampf.

Isobutylester $C_{15}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen des Silbersalzes der α.α-Dimethyl-hydrozimtsäure mit Isobutyljodid in Äther auf dem Wasserbad (HALLER, BAUER, *A. ch.* [9] **9**, 21). — Kp_{18}: 148—150°.

Isoamylester $C_{16}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen des Silbersalzes der α.α-Dimethyl-hydrozimtsäure mit Isoamyljodid in Äther auf dem Wasserbad (HALLER, BAUER, *A. ch.* [9] **9**, 21). — Kp_{19}: 156—157°.

Chlorid $C_{11}H_{13}OCl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot COCl$. *B.* Durch Erhitzen von α.α-Dimethyl-hydrozimtsäure mit Thionylchlorid (HALLER, BAUER, *C. r.* **150**, 1473). — Riecht stechend. Krystalle. F: +5°. Kp_{15}: 125—126°. — Kondensiert sich bei der Einw. von Aluminiumchlorid in Petroläther zu 2.2-Dimethyl-indanon-(1).

Amid $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 559)*. *B.* Durch Erhitzen von 2.2-Dimethyl-indanon-(1) mit Natriumamid in Benzol (HALLER, BAUER, *C. r.* **150**, 1474). Aus symm. Tetramethyl-dibenzyl-aceton und Natriumamid in siedendem Xylol (H., *C. r.* **154**, 557; H., B., *A. ch.* [9] **1**, 29). F: 63°. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol β.β-Dimethyl-γ-phenyl-propylalkohol und wenig β.β-Dimethyl-γ-phenyl-propylamin (H., B., *A. ch.* [9] **9**, 15).

β-Brom-α.α-dimethyl-hydrozimtsäure $C_{11}H_{13}O_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von β-Oxy-α.α-dimethyl-β-phenyl-propionsäure mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im Einschmelzrohr auf 100° (SALKIND, *Ж.* **46**, 495; *C.* **1914** II, 1269). — Prismen. F: 122°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

β-Brom-α.α-dimethyl-hydrozimtsäureäthylester $C_{13}H_{17}O_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von (nicht isoliertem) β-Brom-α.α-dimethyl-hydrozimtsäurechlorid mit Alkohol (SALKIND, *Ж.* **46**, 496; *C.* **1914** II, 1269). — Dickflüssiges Öl. Kp_{17}: 163—164° (geringe Zers.); Kp_{44}: 193—194° (geringe Zersetzung). D_4^0: 1,3494; D_4^{20}: 1,3274; n_D^{20}: 1,5465. — Beim Erwärmen mit durch Jod aktiviertem Magnesium in Äther erhält man als Hauptprodukt γ-Oxy-α.α.α'.α'-tetramethyl-β.β'-diphenyl-γ-(α.α-dimethyl-β-phenyl-äthyl)-pimelinsäurediäthylester, ferner α.α-Dimethyl-hydrozimtsäureäthylester und wenig α.α.α'.α'-Tetramethyl-β.β'-diphenyl-adipinsäurediäthylester.

9. ***γ-p-Tolyl-propan-α-carbonsäure, γ-p-Tolyl-buttersäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 559)*. *B.* Aus β-p-Toluyl-propionsäure oder ihrem Äthylester durch Kochen mit Zinkamalgam und alkoh. Salzsäure, neben γ-p-Tolyl-buttersäureäthylester (BORSCHE, *B.* **52**, 2083).

Äthylester $C_{13}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. o. bei der Säure. — Kp_{22}: 157—158° (BORSCHE, *B.* **52**, 2083).

10. ***β-p-Tolyl-propan-α-carbonsäure, β-p-Tolyl-buttersäure, 4.β-Dimethyl-hydrozimtsäure, Curcumasäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Rechtsdrehende Form. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. RUPE, WIEDERKEHR, *Helv.* **7**, 654, 661. Mit rechtsdrehender Curcumasäure vermutlich identisch ist die Turmerinsäure von JACKSON, MENKE, *Am.* **6**, 83 (R., STEINBACH, *B.* **43**, 3468; R., W., *Helv.* **7**, 655 Anm. 3). — *B.* Durch Oxydation von Curcumon mit Natriumhypobromit (R., *B.* **40**, 4909; R., STEINBACH, *B.* **43**, 3467; R., W.) oder von Curcumaöl mit Ozon in Tetrachlorkohlenstoff (R., W., *Helv.* **7**, 662). — F: 42—43°. $Kp_{19,5}$: 165°. $[\alpha]_D^{20}$: +62,29° (in Benzol; c = 10). Leicht löslich außer in Wasser. Flüchtig mit Wasserdampf. — Gibt bei der Oxydation mit alkal. $KMnO_4$-Lösung bei 0° Methyl-p-tolyl-keton, β-[4-Carboxy-phenyl]-buttersäure und Terephthalsäure. — $AgC_{11}H_{13}O_2$. Lichtempfindliches Pulver (R., W., *Helv.* **7**, 662). — $Ca(C_{11}H_{13}O_2)_2 + 4H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Sintert bei 65°, zersetzt sich bei 98—100°; gibt das Krystallwasser bei längerem Erwärmen auf 30—40° ab (R., ST., *B.* **43**, 3468; R., W., *Helv.* **7**, 661).

11. ***β-p-Tolyl-propan-β-carbonsäure, α-p-Tolyl-isobuttersäure, Dimethyl-p-tolyl-essigsäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ *(S. 561).* *B.* Durch Kochen von α-Brom-isobuttersäureäthylester mit Toluol und Aluminiumbromid; der erhaltene Ester wird durch siedende Salzsäure verseift (RUPE, BÜRGIN, *B.* **44**, 1222). — Tafeln (aus Benzin). F: 70—71° (nach vorherigem Sintern). Kp_{12}: 166—167°. — Liefert bei der Oxydation mit alkal. $KMnO_4$-Lösung Terephthalsäure. — $Sr(C_{11}H_{13}O_2)_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol).

Amid $C_{11}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 561).* Blättchen (aus Wasser), Nadeln (aus Alkohol). F: 119° (RUPE, BÜRGIN, *B.* **44**, 1223).

12. ***4-Isopropyl-phenylessigsäure, p-Homocuminsäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 561).* *B.* Man erhitzt p-Cymol mit Quecksilberdiäthyl und Natrium unter Durchleiten von CO_2 (SCHORIGIN, *B.* **43**, 1942).

13. ***β-[2.4-Dimethyl-phenyl]-propionsäure, 2.4-Dimethyl-hydrozimtsäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 562).* *B.* Aus N-[2.4-Dimethyl-phenyl]-succinamidsäure und Natriumäthylat bei ca. 300° unter Luftausschluß (SALWAY, *Soc.* **103**, 1991). — F: 106°.

14. ***1-Methyl-4-isopropyl-benzol-carbonsäure-(2), 2-Methyl-5-isopropyl-benzoesäure, p-Cymol-carbonsäure-(2)*** $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$ *(S. 562).* *B.* Aus der (nur in Gegenwart von Äthyljodid erhältlichen) Magnesium-Verbindung des 2-Brom-cymols in Äther beim Behandeln mit CO_2 unter Druck bei Ausschluß von Feuchtigkeit (BOGERT, TUTTLE, *Am. Soc.* **38**, 1353). [Das Nitril entsteht auch bei der Destillation ... der 1-Methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(2) ... (PATERNÒ, SPICA, ... *J.* **1879**, 725)]; vgl. dazu B., T., *Am. Soc.* **38**, 1360. — Trennung von 3-Methyl-6-isopropyl-benzoesäure durch fraktionierte Fällung der Natriumsalze mit Salzsäure: B., T. — F: 71,7° (korr.). Kp_{20}: 171—172°. Löslich in organischen Lösungsmitteln. Flüchtig mit Wasserdampf. — $NaC_{11}H_{13}O_2$. Pulver. — $KC_{11}H_{13}O_2 + H_2O$. Krystalle. — $Cu(C_{11}H_{13}O_2)_2$. Blauer Niederschlag. — $AgC_{11}H_{13}O_2$. Krystallpulver. — $Ca(C_{11}H_{13}O_2)_2 + 2H_2O$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_{11}H_{13}O_2)_2$. Krystalle.

S. 562, Z. 21 v. u. statt „F." lies „SP.".

Methylester $C_{12}H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methyl-5-isopropyl-benzoesäurechlorid und Methanol in Pyridin (BOGERT, TUTTLE, *Am. Soc.* **38**, 1357). — Angenehm riechendes Öl. Kp_{16}: 132° (korr.).

Äthylester $C_{13}H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Methyl-5-isopropyl-benzoesäure und Diäthylsulfat in Kalilauge (BOGERT, TUTTLE, *Am. Soc.* **38**, 1357). — Angenehm riechendes Öl.

Chlorid $C_{11}H_{13}OCl = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot COCl$. *B.* Aus 2-Methyl-5-isopropyl-benzoesäure und Phosphorpentachlorid (BOGERT, TUTTLE, *Am. Soc.* **38**, 1357). — Stechend riechende Flüssigkeit. $Kp_{17,7}$: 131,5—132°.

Amid $C_{11}H_{15}ON = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 562).* F: 147° (korr.) (BOGERT, TUTTLE, *Am. Soc.* **38**, 1358).

2-Methyl-5-isopropyl-hippursäure $C_{13}H_{17}O_3N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Methyl-5-isopropyl-benzoesäurechlorid und überschüssigem Glycinäthylester in Äther; der erhaltene Ester wird durch alkoh. Kalilauge verseift (BOGERT, TUTTLE, *Am. Soc.* **38**, 1359). — Schuppen (aus sehr verd. Alkohol). F: 183° (korr.). Löslich in Methanol, Alkohol und Aceton, schwer löslich in Benzol, Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser und Ligroin.

N.N'-Bis-[2-methyl-5-isopropyl-benzoyl]-hydrazin $C_{22}H_{28}O_2N_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Methyl-5-isopropyl-benzoesäurechlorid und überschüssigem Hydrazinhydrat in Äther + Wasser (BOGERT, TUTTLE, *Am. Soc.* **38**, 1358). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 192° (korr.). Unlöslich in Ligroin und Wasser, schwer löslich in Chloroform und Äther, leicht in Alkohol, Benzol und Aceton in der Siedehitze. — Gibt beim Erhitzen auf 260—280° 2.5-Bis-[2-methyl-5-isopropyl-phenyl]-1.3.4-oxdiazol (Syst. No. 4496).

15. ***5-Methyl-2-isopropyl-benzol-carbonsäure-(1), 3-Methyl-6-isopropyl-benzoesäure, p-Cymol-carbonsäure-(3)*** $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus der (nur in Gegenwart von Äthyljodid erhältlichen) Magnesium-Verbindung des 3-Brom-cymols in Äther beim Behandeln mit CO_2 unter Druck bei Ausschluß von Feuchtigkeit (BOGERT, TUTTLE, *Am. Soc.* **38**, 1362). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 84° (korr.). Kp: 285° (korr.) (geringe Zersetzung). Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heißem Wasser. Flüchtig mit Wasserdampf. — Oxydation mit verd. Salpetersäure oder

alkalischer Permanganat-Lösung: B., T., *Am. Soc.* **38**, 1367. — $NaC_{11}H_{13}O_2$. Krystallpulver. Sehr leicht löslich in Wasser. — $KC_{11}H_{13}O_2$. Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Cu(C_{11}H_{13}O_2)_2$. Grünblaue, mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Benzol, unlöslich in Wasser. — $AgC_{11}H_{13}O_2$. Schwer löslich in Wasser. — $Ca(C_{11}H_{13}O_2)_2 + 2H_2O$. Krystalle (aus Wasser). — $Ba(C_{11}H_{13}O_2)_2 + 2H_2O$. Feste Masse. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

Methylester $C_{12}H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Methyl-6-isopropyl-benzoesäure und Dimethylsulfat in 10%iger Kalilauge (BOGERT, TUTTLE, *Am. Soc.* **38**, 1363). — Angenehm riechende Flüssigkeit. $Kp_{12,5}$: 128—129°.

Äthylester $C_{13}H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Methyl-6-isopropyl-benzoesäure und Diäthylsulfat in 10%iger Kalilauge (BOGERT, TUTTLE, *Am. Soc.* **38**, 1364). — Angenehm riechendes Öl. $Kp_{12,5}$: 141—142° (korr.).

Phenylester $C_{17}H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Methyl-6-isopropyl-benzoesäurechlorid und Phenol in Pyridin (BOGERT, TUTTLE, *Am. Soc.* **38**, 1364). — Kp_{22-24}: 199—208°.

Chlorid $C_{11}H_{13}OCl = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot COCl$. *B.* Aus 3-Methyl-6-isopropyl-benzoesäure und Phosphorpentachlorid (BOGERT, TUTTLE, *Am. Soc.* **38**, 1364). — Durchdringend riechende Flüssigkeit. Kp_9: 115—116°; Kp_{20}: 128—129°.

Amid $C_{11}H_{15}ON = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Sättigen der Lösung des Chlorids in Äther mit Ammoniak unter Kühlung (BOGERT, TUTTLE, *Am. Soc.* **38**, 1364). — Nadeln (aus Benzol, Ligroin oder CCl_4). F: 137,5° (korr.). Sehr wenig löslich in Ligroin, Benzol, Äther und CCl_4 in der Kälte, schwer in heißem Wasser, löslich in Methanol, Alkohol und Chloroform.

3-Methyl-6-isopropyl-hippursäure $C_{13}H_{17}O_3N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Methyl-6-isopropyl-benzoesäurechlorid und Glycin in Natronlauge (BOGERT, TUTTLE, *Am. Soc.* **38**, 1367). — Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 205,5° (korr.). Löslich in Methanol, Alkohol und Aceton, schwer löslich in Chloroform, Benzol und Äther, unlöslich in Wasser und Ligroin.

N.N'-Bis-[3-methyl-6-isopropyl-benzoyl]-hydrazin $C_{22}H_{28}O_2N_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Methyl-6-isopropyl-benzoesäurechlorid und überschüssigem Hydrazinhydrat in Äther + Wasser (BOGERT, TUTTLE, *Am. Soc.* **38**, 1365). — Nadeln (aus Alkohol). F: 213,5° (korr.). Sehr wenig löslich in Äther, schwer in Chloroform und Eisessig, ziemlich leicht in Methanol, Alkohol, Benzol und Aceton. — Liefert beim Erhitzen auf mindestens 200° 2.5-Bis-[3-methyl-6-isopropyl-phenyl]-1.3.4-oxdiazol (Syst. No. 4496); beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Anilin auf 170° erhält man außerdem 4-Phenyl-3.5-bis-[3-methyl-6-isopropyl-phenyl]-1.2.4-triazol (Syst. No. 3813).

16. ***x-Methyl-x-isopropyl-benzoesäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus x-Methyl-x-isopropyl-benzaldehyd (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 176) bei der Oxydation an der Luft (v. AUWERS, *B.* **49**, 2405). — Krystalle. F: 91—92°.

17. ***2.4.6-Trimethyl-phenylessigsäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 563)*. *B.* Aus 2.4.6-Trimethyl-acetophenon beim Erhitzen mit farblosem, trocknem Schwefelammonium unter Druck, neben 2.4.6-Trimethyl-phenylessigsäureamid und Äthyl-mesitylen (WILLGERODT, SCHOLTZ, *J. pr.* [2] **81**, 386).

Amid $C_{11}H_{15}ON = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 563)*. *B.* s. o. bei der Säure.

18. ***2.4.5-Trimethyl-phenylessigsäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 563)*. *B.* Aus 2.4.5-Trimethyl-acetophenon beim Erhitzen mit farblosem trocknem Schwefelammonium unter Druck, neben 2.4.5-Trimethyl-phenylessigsäureamid und 1.2.4-Trimethyl-5-äthyl-benzol (WILLGERODT, SCHOLTZ, *J. pr.* [2] **81**, 389).

6. Carbonsäuren $C_{12}H_{16}O_2$.

1. ***s-Phenyl-pentan-a-carbonsäure, s-Phenyl-n-capronsäure*** $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus δ-Benzoyl-n-valeriansäure durch Reduktion mit Zinkamalgam und siedender alkoholischer Salzsäure, Verseifung und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasserstoff in Alkohol bei Gegenwart von kolloidalem Palladium (BORSCHE, *B.* **52**, 2084). Durch Verseifen des Nitrils mit alkoh. Kalilauge (v. BRAUN, *B.* **44**, 2873). — Kp_{20}: 206—208° (Bo.); Kp_{17}: 180—190° (v. Br.). — $AgC_{12}H_{15}O_2$. Lichtbeständiger Niederschlag (v. Br.).

Äthylester $C_{14}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Öl. Kp_{13}: 161—163° (v. BRAUN, *B.* **44**, 2874).

Chlorid $C_{12}H_{15}OCl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Aus *s*-Phenyl-n-capronsäure und Phosphorpentachlorid (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* 45, 2183). — Kp_{14}: 162°. — Liefert mit Toluol in Gegenwart von $AlCl_3$ p-Tolyl-[*s*-phenyl-n-amyl]-keton.

Nitril $C_{12}H_{13}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Beim Kochen von [*s*-Jod-n-amyl]-benzol mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol (v. BRAUN, *B.* 44, 2873). — Kp_{12}: 160—164°.

***α*-Brom-*s*-phenyl-n-capronsäure** $C_{12}H_{15}O_2Br = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von [*δ*-Phenyl-butyl]-brommalonsäure auf 125° (v. BRAUN, KRUBER, *B.* 45, 390). — Kp_{12}: 210—230°.

2. ***s*-Phenyl-pentan-β-carbonsäure, α-Methyl-δ-phenyl-n-valeriansäure** $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Äthylester (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* 47, 265) oder dem Nitril (v. BR., DEUTSCH, SCHMATLOCH, *B.* 45, 1257) durch Verseifen mit Alkali. — Kp_3: 178° (v. BR., D., SCH.); Kp_{19}: 190° (v. BR., K.). — $AgC_{12}H_{15}O_2$. Lichtbeständig (v. BR., D., SCH.).

Äthylester $C_{14}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Destillation des beim Erwärmen von Methyl-[γ-phenyl-propyl]-malonsäurediäthylester mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge erhaltenen Reaktionsprodukts (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* 47, 265). Durch Veresterung von α-Methyl-*δ*-phenyl-n-valeriansäure (v. BR., K.). — Kp_{17}: 158°.

Nitril $C_{12}H_{13}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CN$. *B.* Aus [*δ*-Brom-n-amyl]-benzol bei mehrtägigem Kochen mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol (v. BRAUN, DEUTSCH, SCHMATLOCH, *B.* 45, 1257). — Schwach riechende Flüssigkeit. Destilliert im Vakuum bei 150—154°.

α.β.γ.δ-Tetrabrom-α-methyl-δ-phenyl-n-valeriansäuremethylester $C_{13}H_{14}O_2Br_4 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CBr(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Cinnamal-propionsäuremethylester und Brom in CS_2 bei Gegenwart von Jod in der Kälte (MACLEOD, *Am.* 44, 345). — Prismen (aus Chloroform + Alkohol). F: 128°.

3. ***γ*-Methyl-α-phenyl-butan-α-carbonsäure, γ-Methyl-α-phenyl-n-valeriansäure, α-Phenyl-isocapronsäure, Isobutyl-phenyl-essigsäure** $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des Nitrils mit alkoh. Kalilauge (BODROUX, TABOURY, *C. r.* 150, 533; *Bl.* [4] 7, 669). — Prismen (aus Petroläther). F: 78° bis 79°.

Nitril $C_{12}H_{15}N = C_6H_5 \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CN$. *B.* Aus Benzylcyanid, Natriumamid und Isobutylbromid in Äther. Lösung (BODROUX, TABOURY, *C. r.* 150, 532; *Bl.* [4] 7, 668). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{765}: 263—266°; Kp_{15}: 136—138°. D^{16}: 0,942. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser. Flüchtig mit Wasserdampf.

4. ***β*-Methyl-α-phenyl-butan-β-carbonsäure, α-Methyl-α-benzyl-buttersäure, Methyl-äthyl-benzyl-essigsäure, α-Methyl-α-äthyl-hydrozimtsäure** $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des Amids mit 50%iger Schwefelsäure oder mit konz. Salzsäure im Rohr bei 130° (DUMESNIL, *C. r.* 153, 112; *A. ch.* [9] 8, 95). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 31°. Kp_{15}: 180°. Löslich in organischen Lösungsmitteln.

Amid $C_{12}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus ω-Methyl-ω-äthyl-ω-benzyl-acetophenon und Natriumamid in siedendem Xylol (DUMESNIL, *C. r.* 153, 112; *A. ch.* [9] 8, 89). — Gelbliches Öl. Kp_{25}: 195°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser.

5. ***γ*-Methyl-δ-phenyl-butan-β-carbonsäure, α.β-Dimethyl-γ-phenyl-buttersäure** $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Methyl-[β-phenyl-isopropyl]-malonsäure auf 170—190° (SCHROETER, LICHTENSTADT, IRINEU, *B.* 51, 1602). — Sirup. Kp_{12}: 179—180,5°.

Chlorid $C_{12}H_{15}OCl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot COCl$. *B.* Aus α.β-Dimethyl-γ-phenyl-buttersäure und Phosphorpentachlorid (SCHROETER, LICHTENSTADT, IRINEU, *B.* 51, 1602). — Öl. Kp_{12}: 136—143°. — Gibt bei der Einw. von $AlCl_3$ in Petroläther 1-Oxo-2.3-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin.

6. ***β*-Methyl-β-phenyl-butan-α-carbonsäure, β-Methyl-β-phenyl-n-valeriansäure, β-Methyl-β-äthyl-hydrozimtsäure** $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Schmelzen von [α-Methyl-α-äthyl-benzyl]-malonsäure (INGLIS, *Soc.* 99, 542). — Kp_{14}: 174°. — $AgC_{12}H_{15}O_2$.

7. ***γ*-Phenyl-pentan-γ-carbonsäure, α-Äthyl-α-phenyl-buttersäure, Diäthyl-phenyl-essigsäure** $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2H$. *B.* In geringer Menge bei

der Einw. von siedender amylalkoholischer Kalilauge auf Diäthyl-phenyl-essigsäurenitril, neben dem Amid (BODROUX, *Bl.* [4] 7, 847). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 93°.

Amid $C_{12}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Diäthyl-phenyl-essigsäurenitril durch Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge im Rohr auf 120—130° (BAYER & Co., D. R. P. 248777; *C.* **1912** II, 299; *Frdl.* **10**, 1166) oder durch Kochen mit amylalkoholischer Kalilauge (BODROUX, TABOURY, *Bl.* [4] 7, 671). Aus Diäthyl-phenyl-essigsäurechlorid (nicht näher beschrieben) und Ammoniak (B. & Co.). — Prismen (aus Ligroin + Äther). F: 52° B., T.), 53° (B. & Co.).

N-[Diäthyl-phenyl-acetyl]-harnstoff $C_{13}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Diäthyl-phenyl-essigsäurechlorid (nicht näher beschrieben) durch Erhitzen mit Harnstoff (BAYER & Co., D. R. P. 248777; *C.* **1912** II, 299; *Frdl.* **10**, 1166). — F: 132° bis 133°. Schwer löslich in Wasser.

Diäthyl-phenyl-essigsäurenitril $C_{12}H_{15}N = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CN$. *B.* Aus der Mononatriumverbindung des Äthyl-phenyl-essigsäurenitrils oder der Dinatriumverbindung des Benzylcyanids beim Erhitzen mit Äthyljodid in Äther (BODROUX, TABOURY, *C. r.* **150**, 1241; *Bl.* [4] 7, 671, 733). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{752}: 247—249°; Kp_{12}: 125,5° bis 127° (B., T.); Kp_{22}: 139° (BAYER & Co., D. R. P. 248777; *C.* **1912** II, 299; *Frdl.* **10**, 1166). $D^{16,5}$: 0,957 (B., T.). Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (B., T.). — Liefert beim Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge im Rohr auf 120—130° Diäthyl-phenyl-essigsäureamid (B. & Co.); beim Kochen mit amylalkoh. Kalilauge erhält man außerdem in geringer Menge Diäthyl-phenyl-essigsäure (B., T., *Bl.* [4] 7, 671; B., *Bl.* [4] 7, 847).

8. ***γ-p-Tolyl-butan-α-carbonsäure, γ-p-Tolyl-n-valeriansäure*** $C_{12}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(vgl. S. 565, No. 7).* *B.* Durch Kochen des Lactons der γ-Oxy-γ-p-tolyl-n-valeriansäure mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,70) und Phosphor (RUPE, STEINBACH, *B.* **44**, 585). — Prismen. F: 32°. Kp_9: 173—174°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat Methyl-p-tolyl-keton und das Lacton der γ-Oxy-γ-p-tolyl-n-valeriansäure (Hauptprodukt). — Calciumsalz. Nadeln (aus verd. Alkohol).

9. ***β-Methyl-α-o-tolyl-propan-β-carbonsäure, α.α-Dimethyl-β-o-tolyl-propionsäure*** $C_{12}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Amid (s. u.) durch Erwärmen mit Natriumnitrit und Salzsäure auf 50° (HALLER, BAUER, *C. r.* **153**, 25; *A. ch.* [9] **1**, 21). — F: 48°. Kp_{16}: 180—181°.

Amid $C_{12}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von α.α-Dimethyl-β-o-tolyl-propiophenon mit der berechneten Menge Natriumamid in Benzol (HALLER, BAUER, *C. r.* **153**, 24; *A. ch.* [9] **1**, 20). — Blättchen (aus Äther + Petroläther). F: 62—63°. Kp: 188—192°[1]). Löslich in Äther, unlöslich in Petroläther. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol β.β-Dimethyl-γ-o-tolyl-propylalkohol und geringe Mengen β.β-Dimethyl-γ-o-tolyl-propylamin (H., B., *C. r.* **153**, 26; *A. ch.* [9] **9**, 22).

10. ***β-Methyl-α-m-tolyl-propan-β-carbonsäure, α.α-Dimethyl-β-m-tolyl-propionsäure*** $C_{12}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Amid (s. u.) durch Erwärmen mit Natriumnitrit und Salzsäure auf 50° (HALLER, BAUER, *C. r.* **153**, 25; *A. ch.* [9] **1**, 22). — Kp_{16}: 178°.

Amid $C_{12}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von α.α-Dimethyl-β-m-tolyl-propiophenon mit der berechneten Menge Natriumamid in Benzol (HALLER, BAUER, *C. r.* **153**, 24; *A. ch.* [9] **1**, 21). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 46—47°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol β.β-Dimethyl-γ-m-tolyl-propylalkohol und geringe Mengen β.β-Dimethyl-γ-m-tolyl-propylamin (H., B., *C. r.* **153**, 27; *A. ch.* [9] **9**, 22).

11. ***β-p-Tolyl-butan-β-carbonsäure, α-Methyl-α-p-tolyl-buttersäure*** $C_{12}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Brom-α-methyl-buttersäureäthylester und Toluol bei Gegenwart von frisch destilliertem Aluminiumbromid (RUPE, BÜRGIN, *B.* **44**, 1224). — Zähe Flüssigkeit. Kp_{12}: 171°. — Oxydation mit Permanganat: R., B. — Calciumsalz. Mikroskopische Nadeln (aus verd. Alkohol).

12. ***γ-p-Tolyl-butan-β-carbonsäure, α-Methyl-β-p-tolyl-buttersäure*** $C_{12}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4.α.β-Trimethyl-zimtsäure durch Reduktion mit Wasserstoff in neutraler Lösung in Gegenwart von kolloidalem Palladium (RUPE, STEIGER, FIEDLER, *B.* **47**, 75). — Nadeln (aus Gasolin). F: 113—114°.

[1]) Wohl bei ca. 15 mm; im Original fehlt die Druck-Angabe (BEILSTEIN-Redaktion).

13. ***β-Methyl-α-p-tolyl-propan-β-carbonsäure, α.α-Dimethyl-β-p-tolyl-propionsäure*** $C_{12}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Amid (s. u.) durch Erwärmen mit Natriumnitrit und Salzsäure auf 50° (HALLER, BAUER, *C. r.* **153**, 25; *A. ch.* [9] **1**, 22). — F: 53—54°. Kp_{16}: 180°.

Amid $C_{12}H_{17}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von α.α-Dimethyl-β-p-tolyl-propiophenon mit der berechneten Menge Natriumamid in Benzol (HALLER, BAUER, *C. r.* **153**, 24; *A. ch.* [9] **1**, 22). — Nadeln. F: 85—86°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther. — Wird durch Natrium und Alkohol zu β.β-Dimethyl-γ-p-tolyl-propylalkohol reduziert (H., B., *C. r.* **153**, 27; *A. ch.* [9] **9**, 23).

14. ***β-[4-Isopropyl-phenyl]-propionsäure, 4-Isopropyl-hydrozimtsäure*** $C_{12}H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 566)*.

S. 566, Z. 27 v. o. statt „160°" lies „170°".

15. ***β-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-propionsäure*** $C_{12}H_{16}O_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Amid (s. u.) durch Diazotieren und Verkochen (WILLGERODT, SCHOLTZ, *J. pr.* [2] **81**, 390). — Blättchen (aus Wasser). F: 92°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser. — $AgC_{12}H_{15}O_2$. Käsiger Niederschlag. — $Ba(C_{12}H_{15}O_2)_2 + H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser.

Amid $C_{12}H_{17}ON = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* In geringer Menge aus Äthyl-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-keton beim Erhitzen mit festem, farblosem Schwefelammonium unter Druck (WILLGERODT, SCHOLTZ, *J. pr.* [2] **81**, 390). — Blättchen (aus Wasser). F: 157°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser.

7. Carbonsäuren $C_{13}H_{18}O_2$.

1. ***ζ-Phenyl-hexan-α-carbonsäure, ζ-Phenyl-önanthsäure*** $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Verseifen des Nitrils (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (v. BRAUN, *B.* **44**, 2878). — Kp_{17}: 205—210°. — $AgC_{13}H_{17}O_2$. Sehr lichtempfindlicher Niederschlag.

Äthylester $C_{15}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Riecht in Verdünnung unangenehm. Kp_{16}: 175—177° (v. BRAUN, *B.* **44**, 2878).

Amid $C_{13}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Neben dem Nitril (Hauptprodukt; s. u.) aus ζ-Jod-α-phenyl-hexan und Kaliumcyanid in siedender wäßrig-alkoholischer Lösung (v. BRAUN, *B.* **44**, 2878). — Blättchen (aus Äther + Petroläther). F: 89°.

Nitril $C_{13}H_{17}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* s. o. beim Amid. — Intensiv riechende Flüssigkeit. Kp_{15}: 173—178° (v. BRAUN, *B.* **44**, 2877).

2. ***β-Methyl-α-phenyl-pentan-β-carbonsäure, α-Methyl-α-benzyl-n-valeriansäure, Methyl-propyl-benzyl-essigsäure, α-Methyl-α-propyl-hydrozimtsäure*** $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Amid (s. u.) durch Verseifen mit starker Salzsäure im Rohr bei 130° (DUMESNIL, *A. ch.* [9] **8**, 97). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 47°. Im Vakuum unzersetzt destillierbar. Löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

Amid $C_{13}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus ω-Methyl-ω-propyl-ω-benzyl-acetophenon bei der Einw. von Natriumamid in siedendem Xylol (DUMESNIL, *A. ch.* [9] **8**, 91). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 81°.

3. ***δ-Methyl-ε-phenyl-pentan-β-carbonsäure, α.γ-Dimethyl-δ-phenyl-n-valeriansäure*** $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Methyl-[β-benzyl-propyl]-malonsäure in der Hitze (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **47**, 268). — Kp: 282° bis 284°.

Äthylester $C_{15}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Kp_{25}: 154° (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **47**, 268).

4. ***β-Äthyl-α-phenyl-butan-α-carbonsäure, β-Äthyl-α-phenyl-n-valeriansäure*** $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH[CH(C_2H_5)_2] \cdot CO_2H$.

Amid $C_{13}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot CH[CH(C_2H_5)_2] \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man behandelt die Mononatriumverbindung des Benzylcyanids mit 3-Brom-pentan und verseift das erhaltene β-Äthyl-α-phenyl-n-valeriansäurenitril mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (BAYER & Co., D. R. P. 249241; *C.* **1912** II, 396; *Frdl.* **10**, 1164). — F: 138°.

5. ***γ-Benzyl-pentan-γ-carbonsäure, α-Äthyl-α-benzyl-buttersäure, Diäthyl-benzyl-essigsäure, α.α-Diäthyl-hydrozimtsäure*** $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Amid (S. 223) beim Behandeln mit Natriumnitrit und Salzsäure (HALLER, BAUER, *C. r.* **150**, 1477). — Öl. Kp_{17}: 197—199°.

Chlorid $C_{13}H_{17}OCl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot COCl$. *B.* Aus Diäthyl-benzyl-essigsäure beim Erhitzen mit Thionylchlorid (HALLER, BAUER, *C. r.* **150**, 1477). — Stechend riechende Flüssigkeit. Kp_{18}: 148°. — Liefert bei der Einw. von $AlCl_3$ in Petroläther 2.2-Diäthyl-indanon-(1).

Amid $C_{13}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von $\omega.\omega$-Diäthyl-ω-benzyl-acetophenon mit Natriumamid in Benzol, Toluol oder Xylol (HALLER, BAUER, *C. r.* **150**, 1477). Entsteht vermutlich aus $\omega.\omega$-Diäthyl-ω-benzyl-pinakolin bei der Behandlung mit Natriumamid in siedendem Xylol (H., B., *A. ch.* [9] **1**, 28). — Kp_{20}: 180—200°.

6. ***γ-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-propan-α-carbonsäure, γ-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-buttersäure*** $C_{13}H_{18}O_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Amid (s. u.) durch Einw. von Natriumnitrit in warmer salzsaurer Lösung (WILLGERODT, SCHOLTZ, *J. pr.* [2] **81**, 391). — Blättchen (aus Wasser). F: 71°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in heißem Wasser. — $AgC_{13}H_{17}O_2$. Käsiger Niederschlag. — $Ba(C_{13}H_{17}O_2)_2$. Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser.

Amid $C_{13}H_{19}ON = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* In geringer Menge aus Propyl-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-keton beim Erhitzen mit farblosem, trocknem Schwefelammonium im Autoklaven auf 200° (WILLGERODT, SCHOLTZ, *J. pr.* [2] **81**, 391). — Nadeln (aus Wasser). F: 153°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser.

7. ***α-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-propan-β-carbonsäure, β-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-isobuttersäure*** $C_{13}H_{18}O_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

Amid $C_{13}H_{19}ON = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* In sehr geringer Menge aus Isopropyl-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-keton beim Erhitzen mit farblosem, trocknem Schwefelammonium im Autoklaven (WILLGERODT, SCHOLTZ, *J. pr.* [2] **81**, 392). — Blättchen (aus Wasser). F: 158°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser.

8. Carbonsäuren $C_{14}H_{20}O_2$.

1. ***η-Phenyl-heptan-α-carbonsäure*** $C_{14}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man kocht ζ-Benzoyl-hexan-α-carbonsäure mit amalgamiertem Zink und alkoh. Salzsäure und behandelt das verseifte Reaktionsprodukt mit Wasserstoff und kolloidalem Palladium (BORSCHE, *B.* **52**, 2084). — Blättchen, die bei Handwärme schmelzen. Kp_{14}: 209—210°.

2. ***γ-Benzyl-hexan-γ-carbonsäure, α-Äthyl-α-benzyl-n-valeriansäure, Äthyl-propyl-benzyl-essigsäure, α-Äthyl-α-propyl-hydrozimtsäure*** $C_{14}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Amid (s. u.) durch Verseifen mit starker Salzsäure im Rohr bei 130° (DUMESNIL, *C. r.* **153**, 113; *A. ch.* [9] **8**, 98). — Kp_{18}: 201°. Löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

Amid $C_{14}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus ω-Äthyl-ω-propyl-ω-benzyl-acetophenon bei der Einw. von Natriumamid in siedendem Xylol (DUMESNIL, *C. r.* **153**, 113; *A. ch.* [9] **8**, 93). — Kp_{25}: 223°. Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, außer in Petroläther.

3. ***δ-Phenyl-heptan-δ-carbonsäure, Dipropyl-phenyl-essigsäure*** $C_{14}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CO_2H$.

Amid $C_{14}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Nitril (s. u.) beim Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge im Autoklaven auf 120—130° (BAYER & Co., D. R. P. 248777; *C.* **1912** II, 299; *Frdl.* **10**, 1165). — Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 91—92°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser.

Nitril $C_{14}H_{19}N = C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CN$. *B.* Aus der Dinatriumverbindung des Benzylcyanids und Propylbromid in Äther (BODROUX, TABOURY, *C. r.* **150**, 1242; *Bl.* [4] **7**, 734; BAYER & Co., D. R. P. 248777; *C.* **1912** II, 299; *Frdl.* **10**, 1165). — Kp_{758}: 268—270°; Kp_{15}: 142,5—145° (B., T.); Kp_{20}: 157—159° (B. & Co.). D^{14}: 0,940 (B., T.). Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (B., T.).

9. Carbonsäuren $C_{15}H_{22}O_2$.

1. ***β-Methyl-δ-phenyl-heptan-δ-carbonsäure, Propyl-isobutyl-phenyl-essigsäure*** $C_{15}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5)[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO_2H$.

Amid $C_{15}H_{23}ON = C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5)[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Kochen des Nitrils (S. 224) mit amylalkoholischer Kalilauge (BODROUX, TABOURY, *Bl.* [4] **7**, 672). — Prismen (aus Ligroin). F: 84—85°.

Nitril $C_{15}H_{21}N = C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5)[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CN$. *B.* Aus der Natriumverbindung des α-Phenyl-n-valeriansäurenitrils und Isobutylbromid in Äther (BODROUX, TABOURY, *C. r.* **150**, 1242; *Bl.* [4] **7**, 672). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck. Kp_{15}: 148—150°. D^{16}: 0,932. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Beim Kochen mit amylalkoholischer Kalilauge erhält man das Amid (S. 223.).

2. ***Costussäure*** $C_{15}H_{22}O_2 = C_{14}H_{21} \cdot CO_2H$. *V.* Im hochsiedenden Anteil des äther. Costuswurzelöls (SEMMLER, FELDSTEIN, *B.* **47**, 2435). — Kp_{11}: 200—205°. D^{21}: 1,0508. n_D: 1,5191. α_D: +40°. — Gibt beim Erwärmen mit 33%iger Schwefelsäure Dihydrocostuslacton $C_{15}H_{22}O_2$ (Syst. No. 4728).

Methylester $C_{16}H_{24}O_2 = C_{14}H_{21} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Costussäure beim Kochen mit Methyljodid (SEMMLER, FELDSTEIN, *B.* **47**, 2435). — Kp_{11}: 170—175°. D^{21}: 1,0242. n_D: 1,5106. α_D: +36°. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Costol (Ergw. Bd. VI, S. 276) (S., F., *B.* **47**, 2689).

3. ***Vetivensäure*** $C_{15}H_{22}O_2 = C_{14}H_{21} \cdot CO_2H$. *V.* Mit Vetivenol (Ergw. Bd. VI, S. 274) verestert im Vetiveröl (SEMMLER, RISSE, SCHRÖTER, *B.* **45**, 2349, 2352). — Kp_{18}: 202—205°.

Methylester $C_{16}H_{24}O_2 = C_{14}H_{21} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Vetivensäure und Methyljodid (SEMMLER, RISSE, SCHRÖTER, *B.* **45**, 2349). — Kp_{18}: 170—173°. D^{20}: 1,0372. n_D: 1,5057. α_D: +42°.

10. Carbonsäuren $C_{16}H_{24}O_2$.

1. ***ι-Phenyl-nonan-α-carbonsäure, ι-Phenyl-caprinsäure*** $C_{16}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man kocht ϑ-Benzoyl-pelargonsäure mit amalgamiertem Zink und alkoh. Salzsäure, trennt die Säure vom gleichzeitig entstandenen Äthylester (Hauptprodukt) durch Extraktion mit Sodalösung und behandelt die Säure mit Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidalem Palladium (BORSCHE, *B.* **52**, 2085). — Paraffinartige Masse. F: 41°. Kp_{18}: 228—230°. Sehr leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

Äthylester $C_{18}H_{28}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. o. bei der Säure. — Kp_{20}: 220—224° (BORSCHE, *B.* **52**, 2085).

2. ***β.ζ-Dimethyl-δ-phenyl-heptan-δ-carbonsäure, Diisobutyl-phenylessigsäure*** $C_{16}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot C[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2 \cdot CO_2H$. *B.* In geringer Menge bei der Einw. von siedender amylalkoholischer Kalilauge auf das Nitril (s. u.) (BODROUX, *Bl.* [4] **7**, 848). — Prismen (aus Petroläther). F: 75—76°.

Nitril $C_{16}H_{23}N = C_6H_5 \cdot C[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2 \cdot CN$. *B.* Aus der Dinatriumverbindung des Benzylcyanids und Isobutylbromid in Äther (BODROUX, TABOURY, *C. r.* **150**, 1242; *Bl.* [4] **7**, 735). — Kp_{15}: 152—155°. D^{13}: 0,931. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

11. Hydrodifenchencarbonsäure $C_{21}H_{34}O_2 = C_{20}H_{33} \cdot CO_2H$. *B.* Man setzt inaktives Fenchylchlorid mit Magnesium um und behandelt die Magnesiumverbindung mit CO_2 (KOMPPA, HINTIKKA, *B.* **46**, 647). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 106°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

5. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_2$.

Zur Theorie der PERKINschen Reaktion vgl. H. MEYER, BEER, *M.* **34**, 649; REICH, CHASKELIS, *Bl.* [4] **19**, 287; SCHAARSCHMIDT, GEORGEACOPOL, HERZENBERG, *B.* **51**, 1059.

1. Carbonsäuren $C_9H_8O_2$.

1. ***β-Phenyl-acrylsäuren, Zimtsäuren*** $C_9H_8O_2 = C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CO_2H$ *(S. 572)*. Vgl. die Vorbemerkung im *Hptw.* und den Artikel cis-Zimtsäure (S. 235).

a) ***trans-Zimtsäure, gewöhnliche Zimtsäure*** $C_9H_8O_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \\ \| \\ HC \cdot CO_2H \end{matrix}$ *(S. 573)*.

Die Angaben von ERLENMEYER und E., HILGENDORFF (*Bio. Z.* **35**, 134; **43**, 445; **64**, 296; **74**, 137; **77**, 55; **97**, 220) über Isolierung von optisch aktiven Zimtsäuren sind von MCKENZIE, MITCHELL (*Bio. Z.* **221**, 1) und von EBERT, KORTÜM (*B.* **64**, 342) widerlegt worden.

Vorkommen und Bildung.

V. Freie Zimtsäure findet sich im offizinellen Rhabarber (TUTIN, CLEWER, *Soc.* **99**, 950) und im Milchsaft von Kickxia elastica (FRANK, GNÄDINGER, *C.* **1911** II, 809). Frei und gebunden im äther. Öl von Melaleuca bracteata (BAKER, SMITH, zit. von SCHIMMEL & Co., Ber. April **1911**, S. 82; April **1912**, S. 88). Zum Vorkommen von Zimtsäure und Zimtsäureestern im Storax, Perubalsam und Tolubalsam und in der Benzoe vgl. FOURNEAU, CRESPO, *Bl.* [4] **25**, 386. Vorkommen in der bolivianischen Benzoe: WICHMANN, zit. von SCH. & Co., Ber. April **1913**, S. 110. Gehalt der Alkaloide aus den Blättern von Erythroxylon novogranatense an Zimtsäureestern: DE JONG, *R.* **30**, 207. Veresterte Zimtsäure findet sich in den Harzen aus Curaçao-Aloe (TUTIN, NAUNTON, *C.* **1914** I, 157) und Barbados-Aloe (BEAL, OKEY, *Am. Soc.* **41**, 705), im äther. Öl von Alpinia nutans (KAFUKU, zit. von SCH. & Co., Ber. **1918**, S. 5), in den Harzanteilen des Guayulekautschuks (von Parthenium argentatum Gray) (WEIL bei ALEXANDER, *B.* **44**, 2324 Anm.) und im Harz aus dem Rhizom von Veronica virginica L. (POWER, ROGERSON, *Soc.* **97**, 1948). Vgl. a. Vorkommen des Methylesters (S. 227) und des Lupeolesters (S. 231). — *B.* Zimtsäure entsteht in 48%iger Ausbeute bei 7—8-stdg. Erhitzen von Benzaldehyd mit 0,7 Mol Natriumacetat und 2,1 Mol Acetanhydrid auf 180—200°, in 64%iger Ausbeute bei Anwendung von Kaliumacetat statt Natriumacetat, in 30—40%iger Ausbeute bei 26-stdg. Erhitzen von Benzaldehyd mit 2 Mol Kaliumacetat und 3 Mol Eisessig unter Abdestillieren des entstandenen Wassers (H. MEYER, BEER, *M.* **34**, 651; vgl. PERKIN, *Soc.* **31**, 389). Zur Bildung des Äthylesters aus Benzaldehyd und Essigester in Gegenwart von Natrium (CLAISEN, *B.* **23**, 977) vgl. Organic Syntheses **9** [New York 1929], S. 38. Aus Benzaldehyd und Malonsäure in Gegenwart von Glykokoll, Alanin oder Leucin bei 100° (DAKIN, *J. biol. Chem.* **7**, 54). Durch Oxydation von Benzalbrenztraubensäure mit Wasserstoffperoxyd in neutraler Lösung (LUBCZYNSKA, SMEDLEY, *Biochem. J.* **7**, 379). Aus der gewöhnlichen 2-Amino-zimtsäure durch Diazotieren und Behandeln mit unterphosphoriger Säure (STOERMER, HEYMANN, *B.* **45**, 3104). Durch Reduktion von Phenylpropiolsäure mit Zinkstaub und verd. Essigsäure in Gegenwart von Platinchlorwasserstoffsäure (E. FISCHER, *A.* **386**, 385) oder mit Zinkstaub und Natronlauge oder Ammoniak (F., *A.* **394**, 361).

Physikalische Eigenschaften.

F: 132,5° (MATHEWS, *Am. Soc.* **39**, 1132), 133° (THOMAS, SUDBOROUGH, *Soc.* **101**, 323), 134° (PADOA, *R. A. L.* [5] **28** II, 374), 135—136° (korr.) (E. FISCHER, *A.* **394**, 361), 136,8° (KENDALL, *Am. Soc.* **36**, 1726). Krystallisationsgeschwindigkeit: P., *R. A. L.* [5] **28** II, 240; *G.* **48** II, 146. Schmelzwärme: 36,5 cal/g (P., *R. A. L.* [5] **28** II, 240). Kryoskopische Konstante (1 Mol in 1 kg Lösungsmittel): ca. 10 (MATHEWS, *Am. Soc.* **39**, 1132; P.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1040,9 kcal/Mol (ROTH, STOERMER, *B.* **46**, 267). Absorptionsspektrum in Alkohol: STEWART, *Soc.* **91**, 202; CRYMBLE, STE., WRIGHT, GLENDINNING, *Soc.* **99**, 459; MACBETH, STE., *Soc.* **111**, 838; STOBBE, *B.* **44**, 962; STO., EBERT, *B.* **44**, 1290; PURVIS, *Soc.* **107**, 968; in Wasser: WRIGHT, *Soc.* **103**, 531; in Benzol: PLOTNIKOW, *Ph. Ch.* **79**, 358. Die Leitfähigkeit der festen Substanz nimmt beim Belichten schwach zu (VOLMER, *Z. El. Ch.* **21**, 115).

Adsorption aus Acetonlösung durch Blutkohle: FREUNDLICH, POSNJAK, *Ph. Ch.* **79**, 172. Die gesättigte wäßrige Lösung enthält bei 25° 0,0041 Mol/l (SIDGWICK, *C.* **1910** I, 1828), 0,00385 Mol/l (KNOX, RICHARDS, *Soc.* **115**, 515), bei 26,4° 0,0038 Mol/l (PHILIP, *Soc.* **87**, 992). Löslichkeit in 2n- bis 10,5 n-Salzsäure bei 25°: K., R.; in wäßr. Lösungen von Natriumformiat, Natriumacetat, Natriumbutyrat und Natriumsalicylat bei 26,4°: PH.; von Natriumcinnamat bei 25°: S. Löslichkeit von Zimtsäure (Mol pro l Lösung bei 25°) in Chloroform: 0,82, in Tetrachlorkohlenstoff: 0,12, in Trichloräthylen: 0,41, in Tetrachloräthylen: 0,17, in Tetrachloräthan: 0,75, in Pentachloräthan: 0,37 (HERZ, RATHMANN, *Z. El. Ch.* **19**, 888). Löslichkeit in Gemischen von Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff und von Pentachloräthan und Trichloräthylen: H., R. 100 g 95%ige Ameisensäure lösen bei 20° 3,26 g Zimtsäure (ASCHAN, *Ch. Z.* **37**, 1117). Thermische Analyse der binären Systeme mit Chloressigsäure, Dichloressigsäure, Trichloressigsäure und Benzoesäure: KENDALL, *Am. Soc.* **36**, 1726; mit Dimethylpyron: K., *Am. Soc.* **36**, 1234. Kryoskopisches Verhalten von Naphthalin in Zimtsäure: PADOA, *R. A. L.* [5] **28** II, 374; von Anthracen in Zimtsäure: MATHEWS, *Am. Soc.* **39**, 1132. Dampfdrucke von Lösungen der Zimtsäure in Benzol bei 75°: INNES, *Soc.* **113**, 431. Dichte und Viscosität von Lösungen in Methanol und in Isoamylacetat: HILDITCH, DUNSTAN, *Z. El. Ch.* **17**, 931. Lichtabsorption von Lösungen s. o. — Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: ROTH, STOERMER, *B.* **46**, 270; bei 0—35°: WHITE, JONES, *Am.* **44**, 188; bei 35—65°: SPRINGER, JONES, *Am.* **48**, 441; in Alkohol bei 18°: HÄGGLUND, *C.* **1911** II, 825; *J. Chim. phys.* **10**, 214; bei 15°, 25° und 35°: LLOYD, WIESEL, JONES, *Am. Soc.* **38**, 127. Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $3{,}7 \times 10^{-5}$ (WH., J.), $3{,}8 \times 10^{-5}$ (R., ST.), in absol. Alkohol bei 18°: $7{,}4 \times 10^{-9}$ (H.).

Chemisches und biochemisches Verhalten.

Zum Übergang in α-Truxillsäure beim Belichten vgl. PADOA, *R. A. L.* [5] **28** II, 373. Zimtsäure geht in Benzol-Lösung bei Bestrahlung mit einer Uviol-Quecksilberlampe zu 30% bis 40% in cis-Zimtsäure über; extrahiert man das Reaktionsprodukt mit Petroläther, so erhält man die cis-Zimtsäure vom Schmelzpunkt 42° (STOERMER, *B.* **44**, 666); behandelt man das Reaktionsprodukt mit Anilin und zerlegt das Anilinsalz mit kalter verdünnter Salzsäure, so erhält man die cis-Zimtsäure vom Schmelzpunkt 58° (STOE., *B.* **42**, 4869). Bei der gleichen Bestrahlung einer etwas verd. Salzsäure enthaltenden methylalkoholischen Lösung geht Zimtsäure teils in Allozimtsäure, teils in Zimtsäuremethylester über (STOE., LADEWIG, *B.* **47**, 1806). Im Licht einer Quarzlampe werden geringe Mengen CO_2 entwickelt (BERTHELOT, GAUDECHON, *C. r.* **152**, 377). Bei Sonnenbestrahlung liefert zimtsaures Barium β-Truxinsäure und ε-Truxillsäure, zimtsaures Blei β-Truxinsäure und δ-Truxinsäure (DE JONG, *Akad. Amsterdam Versl.* **26** [1917], 551, 553). Zimtsäure wird bei Gegenwart von Wasser und Sauerstoff im Sonnenlicht teils zu α-Truxillsäure polymerisiert, teils zu Benzaldehyd, Benzoesäure und Ameisensäure oxydiert (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **46**, 1564; *R. A. L.* [5] **23** I, 546). Zimtsäure wird beim Erhitzen auf 160° in CO_2-Atmosphäre oder beim Kochen mit Naphthalin oder Xylol nicht verändert; bei längerem Erhitzen mit Wasser auf 160° oder beim Kochen mit Äthylenbromid entstehen Spuren α-Truxillsäure (STOBBE, *B.* **52**, 671). Zur thermischen Zersetzung von Zimtsäure in Styrol und CO_2 vgl. BÖESEKEN, BASTET, *R.* **32**, 190; vgl. a. TUNMANN, *P. C. H.* **54**, 133. Zimtsäure geht beim Überleiten über erhitztes Thoriumoxyd, für sich oder im Gemisch mit Fettsäuren, größtenteils in Metastyrol über (SENDERENS, *C. r.* **152**, 386; *Bl.* [4] **9**, 952; vgl. *A. ch.* [8] **28**, 338). Beim Erhitzen von Zimtsäure auf 160° an der Luft tritt Benzaldehyd auf (STOBBE, *B.* **52**, 671). Zimtsäure wird in zur Hälfte neutralisierter Lösung durch Natriumchlorat bei Gegenwart von Osmiumtetroxyd in der Kälte zu β-Phenyl-glycerinsäure, in der Wärme zu Benzaldehyd oxydiert (HOFMANN, EHRHART, SCHNEIDER, *B.* **46**, 1667). {Das Natriumsalz gibt .... mit Wasserstoff .... β-Cyclohexyl-propionsäure .... (IPATJEW, *B.* **42**, 2097}; vgl. dazu I., RASUWAJEW, *Ж.* **58**, 1343; *B.* **59**, 2030). Durch Einw. von Wasserstoff auf Zimtsäure oder Natriumcinnamat bei Gegenwart von Nickel in verschiedenen Lösungsmitteln entsteht Hydrozimtsäure (BROCHET, BAUER, *C. r.* **159**, 190; *Bl.* [4] **17**, 51; BR., CABARET, *C. r.* **159**, 327; *Bl.* [4] **17**, 56; KELBER, *B.* **49**, 59). Auch beim Hydrieren von Natriumcinnamat in wäßr. Lösung in Gegenwart von Kobalt erhält man Hydrozimtsäure (KE., *B.* **49**, 62). Durch Einw. von überschüssigem Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig entsteht β-Cyclohexyl-propionsäure (BÖESEKEN, *R.* **35**, 285). Hemmung der Hydrierung in Gegenwart von Nickel durch Kaliumcyanid, Cyanwasserstoff, Schwefelkohlenstoff oder Schwefelwasserstoff: KE., *B.* **49**, 1870. Geschwindigkeit der Hydrierung in Gegenwart von Platinschwarz und von kolloidem Palladium: B., *R.* **35**, 270, 277, 285; KOREVAAR, *C.* **1916** I, 1226. Reduktion von Zimtsäure zu Hydrozimtsäure erfolgt ferner bei der Einw. von Ameisensäure in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Palladiumschwarz (ZIMMER & Co., D. R. P. 267306; *C.* **1914** I, 88; *Frdl.* **11**, 981) sowie beim Erwärmen mit einer alkal. Suspension von Chromohydroxyd (TRAUBE, PASSARGE, *B.* **49**, 1697).

Geschwindigkeit der Addition von Chlor an Zimtsäure in Tetrachlorkohlenstoff im Licht bei 8—31°: NASAROW, *Ж.* **47**, 948; *C.* **1919** III, 308. Geschwindigkeit der Addition von Brom im Licht in Tetrachlorkohlenstoff bei 15°: SUDBOROUGH, THOMAS, *Soc.* **97**, 717, 719, 2451; in Tetrachlorkohlenstoff bei 1,5° und 19° und in Benzol bei 6° und 19°: PLOTNIKOW, *Ph. Ch.* **78**, 576; in verschiedenfarbigem Licht in Tetrachlorkohlenstoff bei 20,5°: PL., *Ph. Ch.* **79**, 649. Geschwindigkeit der Brom-Addition im Dunkeln und in verschiedenfarbigem Licht in Chloroform bei 25°: J. MEYER, PUKALL, *Ph. Ch.* [A] **145**, 373, 378, 380. Einw. von Jod und konz. Salpetersäure in Eisessig auf Zimtsäure: DATTA, CHATTERJEE, *Am. Soc.* **41**, 295. Zimtsäure gibt mit Chlorjod in Äther oder Äther-Tetrachlorkohlenstoff im Licht β-Chlor-α-jod-hydrozimtsäure (JAMES, *Soc.* **103**, 1372). Zur Reaktion mit Na_2SO_3 bezw. $NaHSO_3$ (LABBÉ, *Bl.* [3] **21**, 1079) vgl. BOUGAULT, MOUCHEL-LA-FOSSE, *C. r.* **156**, 397; Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 100° und ihre Beeinflussung durch Neutralsalze: B., M.-LA-F., *J. Pharm. Chim.* [7] **7** [1913], 478. {Zimtsäure zersetzt sich beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure ... (OECHSNER DE CONINCK, RAYNAUD, *C. r.* **136**, 817}; vgl. MILBAUER, NĚMEC, *J. pr.* [2] **99**, 95); bei gewöhnlicher Temperatur wird Zimtsäure durch 85%ige und 96%ige Schwefelsäure nicht merklich angegriffen (BROOKS, HUMPHREY, *Am. Soc.* **40**, 843). Beim Kochen von Zimtsäure mit überschüssiger alkoholischer Hydroxylaminlösung erhält man β-Amino-β-phenyl-propionsäure (POSNER, *B.* **36**, 4308; **38**, 2316) und Acetophenonoxim (P., *A.* **389**, 120). Zimtsäure gibt mit Phosphorpentachlorid bei Zimmertemperatur Cinnamoylchlorid (CLAISEN, ANTWEILER, *B.* **13**, 2124), bei 180° α.β-Dichlor-β-phenyl-propionsäurechlorid (CLARKE, *Soc.* **97**, 892). — Geschwindigkeit der Veresterung von Zimtsäure mit Methanol bei 100°: THOMAS, SUDBOROUGH, *Soc.* **101**, 323. Veresterung mit Methanol im Licht s. o. Zimtsäure gibt mit Pyrogallol in Gegenwart von Zinkchlorid bei 115—120°

eine Verbindung $C_{15}H_{12}O_4$(?) (s. u.) (DUTTA, WATSON, *Soc.* **101**, 1240; vgl. ELLISON, *Soc.* **1927**, 1721).

S. 576, Z. 2 der Fußnote statt „56, 1432" lies „56, 818".

Einwirkung von Zimtsäure auf Samenkeimung und Pflanzenwachstum: CAMERON, *J. phys. Chem.* **14**, 422; SIGMUND, *Bio. Z.* **62**, 356; TRAUBE, ROSENSTEIN, *Bio. Z.* **95**, 94. Therapeutische Verwendung von Natriumcinnamat (Hetol): COHN, *C.* **1919** I, 305.

Analytisches.

Mikrochemischer Nachweis in Harzen, Balsamen usw. durch Sublimation: TUNMANN, *P. C. H.* **54**, 133. Gibt in neutraler wäßriger Lösung mit Eisenchlorid eine leuchtend gelbe Fällung (MÖRNER, *H.* **95**, 292 Anm. 3; WEINLAND, PASCHEN, *Z. anorg. Ch.* **92**, 105). Nachweis in Wein oder Fruchtsäften durch Oxydation zu Benzaldehyd: v. D. HEIDE, JAKOB, *C.* **1910** I, 1189; v. D. H., *C.* **1910** II, 1554; SCHENK, BURMEISTER, *C.* **1915** I, 1230. Nachweis durch Überführung in den p-Nitro-benzylester (F: 116,7°) (S. 231): LYMAN, REID, *Am. Soc.* **39**, 703; durch Überführung in den Phenacylester (F: 140,5°) (S. 232): RATHER, REID, *Am. Soc.* **41**, 81. Bestimmung (auch neben Benzoesäure) durch Umsetzung mit Brom und Rücktitration: GOEBEL, *Ar.* **250**, 86; KLIMONT, *Ar.* **250**, 587; DE JONG, *R.* **30**, 223. Bestimmung neben gesättigten Säuren durch Umsetzung mit $NaHSO_3$: BOUGAULT, MOUCHEL-LA-FOSSE, *J. Pharm. Chim.* [7] **7** [1913], 479.

Additionelle Verbindungen der Zimtsäure.

Verbindung mit Dichloressigsäure $C_9H_8O_2 + C_2H_2O_2Cl_2$ *(S. 580)*. Blättchen. F: 84—89° (PFEIFFER, *B.* **47**, 1593; vgl. a. KENDALL, *Am. Soc.* **38**, 1726). — Verbindung mit Trichloressigsäure $C_9H_8O_2 + C_2HO_2Cl_3$ *(S. 580)*. Krystalle (PF., *B.* **47**, 1594; vgl. a. K., *Am. Soc.* **38**, 1726).

Salze der Zimtsäure (Cinnamate).

$NH_4C_9H_7O_2$. Vgl. dazu MCMASTER, *Am.* **49**, 300. Elektrische Leitfähigkeit in absol. Alkohol bei 18°: HÄGGLUND, *C.* **1911** II, 825; *J. Chim. phys.* **10**, 223. — $NaC_9H_7O_2$. Lösungsvermögen der wäßr. Lösung für Zimtsäure: SIDGWICK, *C.* **1910** I, 1828; für Amylalkohol, Phenyläthylalkohol, Diäthylketon, Cyclohexanon, Zimtaldehyd, Essigester, Anilin, Chinolin und Casein: NEUBERG, *Bio. Z.* **76**, 163. Einfluß auf die Löslichkeit von Äther in Wasser: THORIN, *Ph. Ch.* **89**, 688. Absorptionsspektrum in Wasser: WRIGHT, *Soc.* **103**, 531. — $Cu(C_9H_7O_2)_2$. Bläulichgrün (GATES, *J. phys. Chem.* **15**, 99). Ein wohl basische Salze enthaltendes Präparat war hellblau (PICKERING, *Soc.* **101**, 180). Die gesättigte wäßrige Lösung enthält 0,003 g Kupfer in 100 cm^3 (PI.). Leicht löslich in Pyridin, fast unlöslich in den meisten übrigen organischen Lösungsmitteln (G.). Elektrische Leitfähigkeit von Lösungen in Äthylbenzoat und Pyridin und Verhalten dieser Lösungen gegen Metalle: G., *J. phys. Chem.* **15**, 121, 123. Einw. von Kalilauge: PI. — $AgC_9H_7O_2$. Addiert bei gewöhnlicher Temperatur 2 Mol NH_3 (BRUNI, LEVI, *G.* **46** II, 38). — Doppelsalz von Calciumcinnamat mit Calciumbenzoat $Ca(C_9H_7O_2)(C_7H_5O_2) + 3H_2O$. *B.* Beim Erwärmen einer bei 26° gesättigten Calciumbenzoat-Lösung mit Calciumcinnamat (DE JONG, *R.* **31**, 257). Krystalle. — $2C_9H_8O_2 + SnCl_4$. Beginnt bei 85° zu schmelzen und ist erst bei 112° völlig geschmolzen; leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin (PFEIFFER, *A.* **376**, 307). Zersetzt sich an der Luft allmählich. — $Bi(C_9H_7O_2)_3 + 3H_2O$. Krystalle. Der Schmelzpunkt ist unscharf (VANINO, MUSSGNUG, *Ar.* **257**, 268). — $Fe_6(OH)_5(C_9H_7O_2)_{13} + aq$. Leuchtend gelber Niederschlag (WEINLAND, PASCHEN, *Z. anorg. Ch.* **92**, 105; vgl. MÖRNER, *H.* **95**, 292 Anm. 3). Löslich in organischen Lösungsmitteln (W., PA.). — Von W., P. wurden u. a. folgendermaßen formulierte Salze dargestellt: $3[Fe_3(OH)_2(C_9H_7O_2)_6]ClO_4 + [Fe_3(OH)_2(C_9H_7O_2)_6]C_9H_7O_2 + 15H_2O$; $[Fe_3(OH)(C_9H_7O_2)_6](C_9H_7O_2)(NO_3) + 4H_2O$; $[Fe_3(OH)_3(C_9H_7O_2)_6]_2PtCl_6 + 2H_2O$. — Diäthylaminsalz. Elektrische Leitfähigkeit in absol. Alkohol bei 18°: HÄGGLUND, *C.* **1911** II, 825; *J. Chim. phys.* **10**, 224.

Umwandlungsprodukt von unbekannter Konstitution aus Zimtsäure.

Verbindung $C_{15}H_{12}O_4$(?). *B.* Aus Zimtsäure und Pyrogallol in Gegenwart von $ZnCl_2$ bei 115—120° (DUTTA, WATSON, *Soc.* **101**, 1240; vgl. ELLISON, *Soc.* **1927**, 1721). — Schokoladefarbene Tafeln (aus Wasser). F: 125—126°. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe. — Ist ein Beizenfarbstoff.

Funktionelle Derivate der trans-Zimtsäure.

Zimtsäuremethylester, Methylcinnamat $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 581)*. *V.* Findet sich zu 48% im Wurzelöl von Alpinia Galanga (ULTÉE, zit. von SCHIMMEL & Co., *C.* **1911** I, 1837). Bildet den Hauptbestandteil des äther. Öls der Blätter von Ocimum Canum Sims. (ROURE-BERTRAND FILS, *C.* **1914** I, 542; SCH. & Co., *C.* **1914** I, 1654). — *B.* Aus zimtsaurem Kalium und Dimethylsulfat in Wasser (RIIBER, *B.* **48**, 827).

S. 581, Z. 13 v. o. statt „A. 227" lies „A. 221".

Krystalle (aus Petroläther oder aus verd. Alkohol). F: 36,5° (JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 140), 35,9° (BLOCK, *Ph. Ch.* **78**, 397), 34,8—34,9° (DE JONG, *C.* **1919** III, 261), 34,7° (KENDALL, BOOGE, *Am. Soc.* **38**, 1723). Krystallisationsgeschwindigkeit: PADOA, *R. A. L.* [5] **28** II, 241. $Kp_{750,2}$: 261,0°; Kp_{100}: 184,8°; Kp_{20}: 142,45°; Kp_{10}: 126,8°; Kp_5: 112,0° (C. v. RECHENBERG, Einfache und fraktionierte Destillation, 2. Aufl. [Miltitz 1923], S. 301). D_4^{25}: 1,0700; D_4^{30}: 1,0573; D_4^{35}: 1,0340 (J.). Dichte des festen Methylcinnamats zwischen 0° und 21°, des flüssigen Methylcinnamats zwischen 19° und 48°: BL., *Ph. Ch.* **78**, 413. Oberflächenspannung zwischen 17,6° (37,3 dyn/cm) und 99,7° (29,2 dyn/cm): WALDEN, SWINNE, *Ph. Ch.* **79**, 732; zwischen 45° (38,7 dyn/cm) und 210,9° (22,1 dyn/cm): J.; vgl. a. MORGAN, CHAZAL, *Am. Soc.* **35**, 1824. Schmelzwärme: 26,2 cal/g (P., *R. A. L.* [5] **28** II, 241). Thermische Analyse des Systems mit Trichloressigsäure s. u.

Gibt bei längerer Einw. von Sonnenlicht ca. 1% eines Polymeren (s. u.) (LIEBERMANN, ZSUFFA, *B.* **44**, 842). Über teilweise Polymerisation beim Aufbewahren vgl. WALDEN, SWINNE, *Ph. Ch.* **79**, 730. Liefert bei Oxydation mit $KMnO_4$ in verd. Alkohol oder Methanol bei ca. —40° den Methylester der β-Phenyl-glycerinsäure vom Schmelzpunkt 141° (RIIBER, *B.* **48**, 828; WEERMAN, *R.* **37**, 43). Wird in methylalkoholischer Lösung durch Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 15 Atm. Druck zu β-Phenyl-propionsäuremethylester reduziert (BROCHET, BAUER, *C. r.* **159**, 191; *Bl.* [4] **17**, 52). Liefert bei der Reduktion mit Natrium-ammonium in Gegenwart von Alkohol und flüssigem Ammoniak bei —80° γ-Phenyl-propyl-alkohol (CHABLAY, *C. r.* **156**, 1022; *A. ch.* [9] **8**, 217). Geschwindigkeit der Addition von Brom in Tetrachlorkohlenstoff bei 15°: SUDBOROUGH, THOMAS, *Soc.* **97**, 719. Liefert mit Mercuriacetat in Methanol β-Methoxy-α-acetoxymercuri-β-phenyl-propionsäuremethylester (Syst. No. 2354) (SCHRAUTH, SCHOELLER, STRUENSEE, *B.* **43**, 696; SCHOE., SCHR., D. R. P. 228877; *C.* **1911** I, 102; *Frdl.* **10**, 1279; vgl. BILLMANN, *B.* **43**, 580); in äthylalkoholischer Lösung erhält man die entsprechende Äthoxyverbindung (SCHR., SCHOE., ST.). Liefert mit Aceton und Natrium Cinnamoylaceton, mit Methyläthylketon und Natrium Propionyl-cinnamoyl-methan, mit Methylisopropylketon und Natrium Isobutyryl-cinnamoyl-methan (RYAN, DUNLEA, *C.* **1913** II, 2039). Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenylketen: STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 119.

Verbindung mit Trichloressigsäure $C_{10}H_{10}O_2 + C_2HO_2Cl_3$. Nadeln. F: ca. 9° (KENDALL, BOOGE, *Am. Soc.* **38**, 1723). Bildet Eutektika mit Zimtsäuremethylester und mit Trichloressigsäure.

Polymerer Zimtsäuremethylester $(C_{10}H_{10}O_2)_x$. Versuche zur Bestimmung des Molekulargewichts: LIEBERMANN, KARDOS, *B.* **46**, 1059, 1066; L., MÜHLE, K., *B.* **48**, 1648. — *B.* In ca. 1%iger Ausbeute bei längerer Einw. von Sonnenlicht auf Zimtsäuremethylester (L., ZSUFFA, *B.* **44**, 842, 845). — Pulver (aus Chloroform + Petroläther). Schmilzt oberhalb 300° (L., M., K., *B.* **48**, 1647). Löslich in kaltem Chloroform (L., K.; L., M., K.). — Geht beim Erhitzen auf 140° in eine in Chloroform unlösliche Modifikation über (L., M., K.).

Zimtsäureäthylester, Äthylcinnamat $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 581)*. Zur *Darstellung* aus Benzaldehyd und Äthylacetat in Gegenwart von Natrium vgl. auch Organic Syntheses **9** [New York 1929], S. 38.

S. 582, Z. 3 v. o. statt „A. 227" lies „A. 221".

F: 6,5° (JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 141), 6,8° (WALDEN, SWINNE, *Ph. Ch.* **79**, 735). $Kp_{767,5}$: 272,6—272,8° (WILLIAMS, SUDBOROUGH, *Soc.* **101**, 414); Kp_{18}: 144° (ROTH, s. v. AUWERS, *A.* **413**, 264); Kp_{12}: 142° (WA., SW.). $D_4^{16,8}$: 1,0519 (ROTH); $D^{19,5}$: 1,0497 (HARDY, *Pr. Roy. Soc.* [A] **88** [1913], 311); D_4^{25}: 1,0469 (WA., SW.), 1,0457 (J.); D_4^{30}: 1,0234; D_4^{35}: 1,0018 (J.). Oberflächenspannung bei 19,5°: 36,6 dyn/cm (H.); zwischen 7,1° (38,5 dyn/cm) und 100,3° (28,9 dyn/cm): WA., SW., *Ph. Ch.* **79**, 732, 734; zwischen 25,7° (36,5 dyn/cm) und 194,8° (21,0 dyn/cm): J.; vgl. a. MORGAN, CHAZAL, *Am. Soc.* **35**, 1825. $n_\alpha^{16,8}$: 1,5536; $n_\beta^{16,8}$: 1,561; $n_\beta^{16,8}$: 1,5822; $n_\gamma^{16,8}$: 1,6025 (ROTH). Absorptionsspektrum von flüssigem Zimtsäureäthylester: BALY, TRYHORN, *Soc.* **107**, 1067. Elektrische Doppelbrechung: LEISER, *Abh. Dtsch. Bunsen-Ges.* No. 4 [1910], S. 70. Magnetische Doppelbrechung: COTTON, MOUTON, *A. ch.* [8] **19**, 175; **28**, 215. Grenzflächenspannung gegen Wasser: H.; vgl. HARKINS, BROWN, DAVIES, *Am. Soc.* **39**, 357.

Geht bei jahrelangem Aufbewahren, bei mehrmonatiger Einw. von Sonnenlicht oder bei tagelangem Erwärmen auf 85° (zweckmäßig nach vorheriger Destillation unter gewöhnlichem Druck) teilweise in polymeren Zimtsäureäthylester (S. 229) über (LIEBERMANN, ZSUFFA, *B.* **44**, 842; vgl. ERLENMEYER sen., *B.* **11**, 150; L., *B.* **22**, 2252; KRONSTEIN, *B.* **35**, 4152; WALDEN, SWINNE, *Ph. Ch.* **79**, 734). Gibt bei 10—20-stdg. Erhitzen etwas Stilben (ERLENMEYER jun., *A.* **372**, 247). Wird durch Wasserstoff in Gegenwart von Nickel in Alkohol bei gewöhnlichem Druck ziemlich langsam zu Hydrozimtsäureäthylester reduziert (BROCHET, CABARET, *C. r.* **159**, 328; *Bl.* [4] **17**, 57). Geschwindigkeit der Addition von Brom in Tetra-

chlorkohlenstoff bei 15°: SUDBOROUGH, THOMAS, *Soc.* **97**, 719; der Addition von Chlor und Brom in Tetrachlorkohlenstoff oder Nitrobenzol bei 25°: BRUNER, FISCHLER, *Z. El. Ch.* **20**, 85; die Addition wird durch Chlorjod, Bromjod oder Antimontribromid stark beschleunigt (B., F.). Geschwindigkeit der Hydrolyse durch verd. Salzsäure und durch Barytwasser bei 20°: WILLIAMS, SUD., *Soc.* **101**, 415. Bei der Einw. von Phosphor und Sauerstoff auf Zimtsäureäthylester in Cyclohexan entsteht eine Verbindung $C_{11}H_{13}O_6P_3$(?) (WILLSTÄTTER, SONNENFELD, *B.* **47**, 2813). Zimtsäureäthylester gibt mit Azidobenzol eine Verbindung $C_{22}H_{20}O_4N$ (F: 139°) (WOLFF, *A.* **394**, 69). Liefert mit Acetophenon bei Gegenwart von Natriumamid in Ligroin ω-Cinnamoyl-acetophenon (RYAN, DUNLEA, *C.* **1913** II, 2040). Liefert mit 9-Diazo-fluoren (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 252) in Äther 3-Phenyl-1.1-diphenylen-cyclopropan-carbonsäure-(2)-äthylester (STAUDINGER, GAULE, *B.* **49**, 1958). Gibt in absol. Äther mit der Natriumverbindung des β-Amino-crotonsäureäthylesters die beiden β-Cinnamoylamino-crotonsäureäthylester (S. 234) (BENARY, REITER, SOENDEROP, *B.* **50**, 77).

$2C_{11}H_{12}O_2 + SnCl_4$. F: ca. 134° (PFEIFFER, *A.* **376**, 305). Leicht löslich in Alkohol und in warmem Benzol, kaum löslich in Ligroin. Wird durch Wasser zersetzt. — $2C_{11}H_{12}O_2 + SnBr_4$. Hellgelbe Krystalle. F: 70—72° (PF., HALPERIN, *Z. anorg. Ch.* **87**, 344). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, löslich in heißem Ligroin. Wird durch Wasser zersetzt. — Verbindung mit Methylzinntrichlorid $C_{11}H_{12}O_2 + CH_3 \cdot SnCl_3$. Nadeln. Schmilzt bei 50—55° (PF., H., *Z. anorg. Ch.* **87**, 349). Leicht löslich in Alkohol und Äther. Zerfließt an der Luft. Wird durch Wasser zersetzt.

Polymerer Zimtsäureäthylester $(C_{11}H_{12}O_2)_x$. *B.* Entsteht aus Zimtsäureäthylester bei mehrjährigem Aufbewahren, bei mehrmonatiger Sonnenbestrahlung oder bei tagelangem Erwärmen auf 85—90°; wird am besten durch Destillation von Zimtsäureäthylester unter gewöhnlichem Druck und nachfolgendes Erwärmen auf 80—85° erhalten (LIEBERMANN, ZSUFFA, *B.* **44**, 842, 844). — Kreideähnliches unschmelzbares Pulver. Enthält ca. 5% in Chloroform lösliche Anteile (L., MÜHLE, KARDOS, *B.* **48**, 1646); ist in kaltem Zimtsäureäthylester leichter löslich als in heißem; die Löslichkeit beträgt bei 85° weniger als 0,3% (L., Zs.). Eigenschaften eines teilweise polymerisierten Äthylcinnamats: WALDEN, SWINNE, *Ph. Ch.* **79**, 734. — Wird bei der Destillation zum größten Teil in Zimtsäureäthylester zurückverwandelt (L., Zs., *B.* **44**, 846). Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und wenig Acetanhydrid auf 160° im Rohr oder mit Aluminiumchlorid und Antimontrichlorid auf 100° bis 140° „Polyzimtsäure" (s. u.) (L., Zs., *B.* **44**, 847).

„Polyzimtsäure" $C_{27}H_{24}O_5$(?). *B.* s. o. — Amorph. Schmilzt nicht bis 260° (LIEBERMANN, ZSUFFA, *B.* **44**, 848). Ist frisch gefällt löslich, getrocknet schwer löslich in Alkohol und Essigester. Leicht löslich in verd. Alkalien; aus den Lösungen werden durch überschüssiges Alkali die Alkalisalze ausgefällt. — Ist in alkal. Lösung beständig gegen $KMnO_4$. Ist zweibasisch.

Zimtsäure-[β-chlor-äthylester] $C_{11}H_{11}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Zimtsäure und β-Chlor-äthylalkohol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 239650; *C.* **1911** II, 1497; *Frdl.* **10**, 1105). — F: 31°. Kp_{20}: 188—191°. — Gibt mit Natriumacetat und Essigsäure bei längerem Kochen oder beim Erhitzen auf 140° unter Druck Zimtsäure-[β-oxy-äthylester].

Zimtsäure-[β.γ-dibrom-propylester] $C_{12}H_{12}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$. *B.* Aus Zimtsäureallylester und 1 Mol Brom in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform (LIEBERMANN, KARDOS, *B.* **46**, 1062). — Dickflüssig. Gibt bei der Verseifung Zimtsäure.

Zimtsäureisoamylester $C_{14}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Geht bei längerem Erwärmen auf 85—90° unter Gerinnung zu ca. 3% in einen polymeren Zimtsäureisoamylester $(C_{14}H_{18}O_2)_x$ über, der bis 350° nicht schmilzt und in allen Lösungsmitteln nur spurenweise löslich ist (LIEBERMANN, ZSUFFA, *B.* **44**, 843).

Zimtsäureester des d-Methyl-n-hexyl-carbinols $C_{17}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Aus Zimtsäure und d-Methyl-n-hexyl-carbinol durch Einw. von Chlorwasserstoff bei 110° (PICKARD, KENYON, *Soc.* **99**, 67). Aus Zimtsäurechlorid und d-Methyl-n-hexyl-carbinol bei 100° (HILDITCH, *Soc.* **99**, 222). — Kp_{23}: 218°; D_4^{17}: 0,9694; $[\alpha]_D^{17}$: +40,19° (unverd.) (P., K.). Kp_{25}: 200°; D_4^{20}: 0,9645; n_D^{20}: 1,5145; $[\alpha]_D$: +35,32° (unverd.), +30,40° (in Chloroform; p = 2,5), +33,04° (in Benzol; p = 2,5) (H., *Soc.* **99**, 220, 222). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam und feuchtem Äther den Hydrozimtsäureester des d-Methyl-n-hexyl-carbinols (P., K.).

Zimtsäureester des l-Methyl-n-hexyl-carbinols $C_{17}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Aus Zimtsäure und l-Methyl-n-hexyl-carbinol durch Einw. von Chlorwasserstoff bei 110° (PICKARD, KENYON, *Soc.* **99**, 67). — Kp_{23}: 211°. D_4^{17}: 0,9692. $[\alpha]_D^{17}$: −39,78° (unverd.).

Zimtsäureester des dl-Methyl-n-hexyl-carbinols $C_{17}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Aus Zimtsäure und dl-Methyl-n-hexyl-carbinol durch Einw. von Chlorwasserstoff bei 110° (PICKARD, KENYON, *Soc.* **99**, 67). Aus Zimtsäurechlorid und dl-Methyl-n-hexyl-carbinol bei Gegenwart von Pyridin in siedendem Benzol (LIEBERMANN, ZSUFFA, *B.* **44**, 841). — Kp_{20}: 240° (L., Zs.); Kp_{23}: 213° (P., KE.). D_4^{20}: 0,9715 (P., KE.). — Wird bei 18monatiger Belichtung dickflüssig und geht teilweise in einen in Chloroform löslichen polymeren Ester $(C_{17}H_{24}O_2)_x$ über (L., KARDOS, *B.* **46**, 1065; L., MÜHLE, KA., *B.* **48**, 1647).

Zimtsäureallylester $C_{12}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus Zimtsäure und Allylalkohol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure, erst bei 40°, dann bei Wasserbadtemperatur (SEELIGMANN, Dissertation [Karlsruhe 1906], S. 17). — Fast farblose Flüssigkeit. Kp_{15}: 150—152° (S.; LIEBERMANN, KARDOS, *B.* **46**, 1059). D_4^{20}: 1,048; n_D: 1,530 (S., Dissert., S. 28, 35). — Produkte, die durch Polymerisation im Licht und in der Hitze entstehen, s. u. Gibt in CS_2 oder Chloroform mit 1 Mol Brom sofort Zimtsäure-[$\beta.\gamma$-dibrom-propyl]-ester, mit 2 Mol Brom nach einiger Zeit $\alpha.\beta$-Dibrom-β-phenyl-propionsäure-[$\beta.\gamma$-dibrom-propylester] (L., K., *B.* **46**, 1062). Liefert bei der Umsetzung mit Mercuriacetat in Methanol und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Natriumchlorid die Verbindung $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH(HgCl) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot HgCl$(?) (Syst. No. 2354) (SCHRAUTH, SCHOELLER, STRUENSEE, *B.* **44**, 1055).

Lichtpolymerisat des Zimtsäureallylesters $(C_{12}H_{12}O_2)_x$. Versuche zur Bestimmung des Mol.-Gew.: LIEBERMANN, MÜHLE, KARDOS, *B.* **48**, 1648. — *B.* In sehr geringer Menge bei 9monatiger Belichtung von Zimtsäureallylester (L., K., *B.* **46**, 1065; L., M., K., *B.* **48**, 1645). — Weißes Pulver (aus Chloroform + Methanol). Schmilzt nicht bis 300°. Leicht löslich in heißem Benzol und in kaltem Chloroform, unlöslich in Methanol. — Geht beim Erhitzen auf 138—140° in eine in Chloroform unlösliche Modifikation über. Durch alkoh. Kalilauge läßt sich weder das ursprüngliche Lichtpolymerisat noch das durch Erhitzen in Chloroform unlöslich gewordene Produkt verseifen.

In Benzol lösliches Hitzepolymerisat des Zimtsäureallylesters, „Polyzimtsäureallylester A" $(C_{12}H_{12}O_2)_x$. Versuche zur Bestimmung des Mol.-Gew.: LIEBERMANN, KARDOS, *B.* **46**, 1061. — *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen von Zimtsäureallylester auf 210° (L., K., *B.* **46**, 1059; vgl. SEELIGMANN, Dissertation [Karlsruhe 1906], S. 20; KRONSTEIN, *B.* **46**, 1812; L., ZSUFFA, *B.* **44**, 845). — Weiße Flocken (aus Benzol + Äther); wird beim Verdunsten von Lösungen als sprödes Harz erhalten. Sintert bei 190—200°; zeigt bei höherem Erhitzen keinen Schmelz- oder Zersetzungspunkt; leicht löslich in kaltem Benzol und Chloroform und in siedendem Eisessig, schwer löslich in CS_2 und Alkohol, fast unlöslich in Äther (L., K., *B.* **46**, 1061). — Gibt bei der Destillation ein gelbliches, in Äther lösliches Öl, das bei der Verseifung mit siedender alkoholischer Kalilauge geringe Mengen Allylalkohol liefert (L., K., *B.* **46**, 1061). Liefert mit Brom in Chloroform eine Verbindung $(C_{24}H_{24}O_4Br_2)_x$, bei deren Verseifung eine bromfreie Säure erhalten wird (L., K., *B.* **46**, 1063). Gibt bei der Verseifung mit siedender alkoholischer Kalilauge neben wenig Allylalkohol eine Säure von unbestimmbarem Mol.-Gew. (amorph; sintert gegen 180—190° und zersetzt sich bei 210° bis 220°; sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr wenig in Äther, CS_2 und Benzol) (L., K., *B.* **46**, 1064).

In Benzol unlösliches Hitzepolymerisat des Zimtsäureallylesters, „Polyzimtsäureallylester B" $(C_{12}H_{12}O_2)_x$. *B.* Bei 15-stdg. Erhitzen von Zimtsäureallylester auf 210° (LIEBERMANN, KARDOS, *B.* **46**, 1060; vgl. SEELIGMANN, Dissertation [Karlsruhe 1906], S. 20; KRONSTEIN, *B.* **46**, 1812). — Pulver. Zersetzt sich gegen 300°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Benzol, fast unlöslich in Chloroform und Eisessig. — Gibt bei der Destillation neben geringen Mengen Zimtsäure ein gelbliches, in Äther lösliches Öl, das bei der Verseifung mit alkoh. Kalilauge geringe Mengen Allylalkohol liefert. Verhält sich bei der Verseifung wie das in Benzol lösliche Hitzepolymerisat (s. o.).

Zimtsäure-l-menthylester $C_{19}H_{26}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ *(S. 583)*. Dichte und Viscosität von Lösungen in Isoamylacetat: HILDITCH, DUNSTAN, *Z. El. Ch.* **17**, 931. $[\alpha]_D$: −75,8° (in Benzol; p = 10); Rotationsdispersion in benzolischer Lösung: RUPE, *A.* **409**, 341.

Zimtsäure-d-bornylester $C_{19}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$ *(S. 584)*. Kp_{10}: 215° (BAYER & Co., D. R. P. 252158; *C.* **1912** II, 1589; *Frdl.* **11**, 945; I.G. Farbenind., Priv.-Mitt.).

Zimtsäuremyrtenylester $C_{19}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_7H_7(CH_3)_2$. $[\alpha]_D^{20}$: +28,02° (unverd.); Rotationsdispersion: RUPE, *A.* **409**, 345.

Zimtsäurephenylester, Phenylcinnamat $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$ *(S. 584)*. Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: LEY, *C.* **1919** I, 947.

Zimtsäurebenzylester, Benzylcinnamat $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ *(S. 584)*. Die Schmelze scheidet bei starker Abkühlung zunächst instabile monokline Krystalle, dann stabile Krystallsphärolite aus, deren Doppelbrechung größer ist als die der instabilen Krystalle (WALLERANT, *C. r.* **158**, 1474). — Geht bei 18-monatiger Belichtung zu ca. 2% in einen in Chloroform löslichen polymeren Zimtsäurebenzylester $(C_{16}H_{14}O_2)_x$ über, der sich bei ca. 270° zersetzt und durch Alkali nicht verseift wird (LIEBERMANN, KARDOS, *B.* **46** 1065; L., MÜHLE, K., *B.* **48**, 1647).

Zimtsäure-[4-nitro-benzylester] $C_{16}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus zimtsaurem Natrium und 4-Nitro-benzylbromid in siedendem verdünntem Alkohol (LYMAN, REID, *Am. Soc.* **39**, 703). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 116,7°.

Zimtsäure-[2.4-dimethyl-phenylester] $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Oxy-1.3-dimethyl-benzol und Cinnamoylchlorid (EINHORN, *C.* **1916** I, 208). — Mikroskopische Krystalle. F: 74,5°. Unlöslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol.

Zimtsäureester des Lupeols, Lupeolcinnamat $C_{40}H_{56}O_2 = C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CO_2 \cdot C_{31}H_{49}$ *(S. 585)*. Isolierung aus der Guttapercha von Palaquium Gutta: HILLEN, *Ar.* **251**, 117. — F: 243,5°.

Zimtsäure-[β-oxy-äthylester], Äthylenglykol-monocinnamat $C_{11}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Durch Erwärmen von Zimtsäure und Äthylenglykol mit 80%iger Schwefelsäure auf 140° (BAYER & Co., D. R. P. 235357; *C.* **1911** II, 171; *Frdl.* **10**, 1104). Aus Zimtsäure-[β-chlor-äthylester], Natriumacetat und Essigsäure beim Erhitzen auf 140° oder bei längerem Kochen (B. & Co., D. R. P. 239650; *C.* **1911** II, 1497; *Frdl.* **10**, 1105). — Kp_{10}: 186—189° (I. G. Farbenind., Priv.-Mitt.).

Zimtsäure-[γ-chlor-β-oxy-propylester], γ-Chlor-propylenglykol-α-cinnamat $C_{12}H_{13}O_3Cl = C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Zimtsäure und Glycerin-α-monochlorhydrin in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 239650; *C.* **1911** II, 1497; *Frdl.* **10**, 1105). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{20}: 210—218°. — Beim Erhitzen mit Natriumacetat und verd. Essigsäure auf 150° entsteht Glycerin-α-monocinnamat.

Resorcindicinnamat $C_{24}H_{18}O_4 = (C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CO \cdot O)_2C_6H_4$. *B.* Aus Resorcin und 2 Mol Cinnamoylchlorid (EINHORN, *C.* **1916** I, 208). — Blättchen (aus siedendem Alkohol). F: 119,5—120°. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln.

Hydrochinondicinnamat $C_{24}H_{18}O_4 = (C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CO \cdot O)_2C_6H_4$. *B.* Aus Hydrochinon und 2 Mol Cinnamoylchlorid (EINHORN, *C.* **1916** I, 208). — Krystalle (aus Amylalkohol). F: 188,5—189,5°. Sehr leicht löslich in Benzol und Toluol.

Zimtsäure-[2-methoxy-4-allyl-phenylester], Eugenolcinnamat $C_{19}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH_2$ *(S. 586)*. Dunkelgelbe Prismen. F: 90° (EINHORN, *C.* **1916** I, 208).

Phenanthrenhydrochinon-monocinnamat $C_{23}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CO \cdot O \cdot C_{14}H_8 \cdot OH$. *B.* Bei 14-tägiger Belichtung einer Lösung von Phenanthrenchinon und Zimtaldehyd in Benzol (KLINGER, *A.* **382**, 216). — Farblose Krystalle (aus Chloroform, Benzol oder Eisessig) oder gelbe Nadeln (aus Alkohol), die beim Umkrystallisieren aus Chloroform wieder farblos werden. F: 193°.

Phenanthrenhydrochinon-acetat-cinnamat $C_{25}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CO \cdot O \cdot C_{14}H_8 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Phenanthrenhydrochinon-monocinnamat und Acetylchlorid (KLINGER, *A.* **382**, 217). — Prismen (aus Essigsäure), Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 154°.

Phenanthrenhydrochinon-benzoat-cinnamat $C_{30}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CO \cdot O \cdot C_{14}H_8 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenanthrenhydrochinon-monocinnamat und Benzoylchlorid in Benzol (KLINGER, *A.* **382**, 218). — Krystalle (aus Eisessig). F: 218°.

Glycerin-α-monocinnamat $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ [1]. *B.* Aus Zimtsäure und Glycerin in Gegenwart von 80%iger Schwefelsäure bei 140° (BAYER & Co., D. R. P. 235357; *C.* **1911** II, 171; *Frdl.* **10**, 1104). Aus Zimtsäure-[γ-chlor-β-oxy-propylester] durch Erhitzen mit Natriumacetat und verd. Essigsäure auf 150° (B. & Co., D. R. P. 239650; *C.* **1911** II, 1497; *Frdl.* **10**, 1105). — Gelbliches Öl. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

Pyrogalloltricinnamat $C_{33}H_{24}O_6 = (C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CO \cdot O)_3C_6H_3$. *B.* Aus Pyrogallol und 3 Mol Cinnamoylchlorid (EINHORN, *C.* **1916** I, 208). — Krystalle (aus Alkohol). F: 136° bis 137°. Löslich in Benzol und Methanol.

d-Mannit-hexacinnamat, Hexacinnamoyl-d-mannit $C_{60}H_{50}O_{12} = C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH(O \cdot CO \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_5)]_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus d-Mannit und

[1]) Zur Beurteilung der Konstitution vgl. Ergw. Bd. II, S. 162 Anm.

Zimtsäurechlorid bei Gegenwart von Chinolin in Chloroform (E. FISCHER, OETKER, *B.* **46**, 4030). — Prismen oder Nadeln (aus Essigester). F: 99—100°. $[\alpha]_D^{20}$: +13,2° (in Chloroform; p = 7,5). Sehr leicht löslich in kaltem Chloroform und Aceton, leicht in Essigester und Benzol, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

d-Inosit-methyläther-pentacinnamat, Pentacinnamat des Pinits $C_{51}H_{44}O_{11}$ = $(C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot O)_5C_6H_6 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Pinit (Ergw. Bd. VI, S. 587) und Zimtsäurechlorid in Gegenwart von Chinolin bei 120° (GRIFFIN, NELSON, *Am. Soc.* **37**, 1570). — Amorphes Pulver (aus absol. Alkohol). F: 105°. $[\alpha]_D^{20}$: +41,2°. Löslich in Benzol, Eisessig und Aceton, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Methanol.

Höherschmelzendes Pentacinnamat des inakt. nicht spaltbaren Inosits $C_{51}H_{42}O_{11}$ = $(C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot O)_5C_6H_6 \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von Inosit (Ergw. Bd. VI, S. 588) mit Zimtsäurechlorid und Chinolin auf 120° (GRIFFIN, NELSON, *Am. Soc.* **37**, 1563). — Mikroskopische Prismen (aus Chloroform + Alkohol). F: 271°. Löslich in Chloroform und Aceton, unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol.

Niedrigerschmelzendes Pentacinnamat des inakt. nicht spaltbaren Inosits $C_{51}H_{42}O_{11}$ = $(C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot O)_5C_6H_6 \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von Inosit (Ergw. Bd. VI, S. 588) mit Zimtsäurechlorid und Chinolin auf 120° (GRIFFIN, NELSON, *Am. Soc.* **37**, 1563). — Amorphes Pulver (aus Alkohol). F: 125°. Löslich in Chloroform und Benzol, unlöslich in Methanol, Äther und Wasser.

Hexacinnamat des inakt. nicht spaltbaren Inosits $C_{60}H_{48}O_{12}$ = $(C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot O)_6C_6H_6$. *B.* Neben den beiden Pentacinnamaten (s. o.) beim Erhitzen von Inosit (Ergw. Bd. VI, S. 588) mit Zimtsäurechlorid und Chinolin auf 120° (GRIFFIN, NELSON, *Am. Soc.* **37**, 1563). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 199°. Löslich in Chloroform und Aceton, unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol.

Zimtsäurephenacylester $C_{17}H_{14}O_3$ = $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus zimtsaurem Natrium und ω-Brom-acetophenon oder ω-Chlor-acetophenon in verd. Alkohol (RATHER, REID, *Am. Soc.* **41**, 81). — Krystalle (aus 80%igem Alkohol). F: 140,5° bezw. 142°.

Zimtsäureanhydrid $C_{18}H_{14}O_3$ = $(C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO)_2O$ *(S. 586)*. *B.* Durch 2—3-stdg. Kochen von Zimtsäure mit überschüssigem Acetylchlorid (VERKADE, *R.* **37**, 336). — Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff), Prismen (aus Alkohol). F: 138° (LAMPE, *B.* **51**, 1350), 136—137° (V.). Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 2092,4 kcal/Mol (V., *C.* **1916** I, 206). — Gibt mit Perchlorsäure in Tetrachloräthan eine gelbe Färbung (V., *R.* **37**, 338).

Cinnamoyloxyessigsäure, Cinnamoylglykolsäure $C_{11}H_{10}O_4$ = $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. F: 125° (Bayer & Co., D. R. P. 283538; *C.* **1915** I, 1033; *Frdl.* **12**, 675).

Monocinnamoyl-d-weinsäure $C_{13}H_{12}O_7$ = $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot O \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Neben amorphen Produkten beim Verschmelzen von Zimtsäure mit d-Weinsäure bei 168—170° (ERLENMEYER, *Bio. Z.* **64**, 308). — Krystalle (aus Äther oder aus Essigester und Chloroform). F: 203—205° (Zers.) (E., HILGENDORFF, *Bio. Z.* **77**, 57). $[\alpha]_D$: ca. —18° (in der wäßr. Lösung des Natriumsalzes).

Dicinnamoyl-d-weinsäure $C_{22}H_{18}O_8$ = $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot O \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot O \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem beim Erhitzen von d-Weinsäure mit Zimtsäurechlorid auf 105° entstehenden Dicinnamoyl-d-weinsäureanhydrid (Syst. No. 2549) beim Umkrystallisieren aus nicht besonders getrocknetem Chloroform oder Aceton (ERLENMEYER, HILGENDORFF, *Bio. Z.* **77**, 68, 70). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 168—169°. $[\alpha]_D$: —275° (in Sodalösung; c = 2), —208° (in Aceton; c = 0,5). — Geht beim Schmelzen oder beim Behandeln mit Sodalösung in amorphe Produkte über.

Dicinnamoyl-l-weinsäure $C_{22}H_{18}O_8$ = $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot O \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot O \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem beim Erhitzen von l-Weinsäure mit Zimtsäurechlorid auf 105—110° entstehenden Dicinnamoyl-l-weinsäureanhydrid (Syst. No. 2549) durch Umkrystallisieren aus wasserhaltigem Aceton (ERLENMEYER, HILGENDORFF, *Bio. Z.* **77**, 79). — Nadeln (aus Benzol). F: 167—168°. $[\alpha]_D$: +250° (in Sodalösung; c = 0,5).

Zimtsäure-[β-chloracetamino-äthylester] $C_{13}H_{14}O_3NCl$ = $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus β-Chloracetamino-äthylalkohol und Zimtsäurechlorid in Gegenwart von Pyridin (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 415). — Nadeln (aus Alkohol). F: 120—122° (korr.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Benzol.

Zimtsäureester des Dimethylamino-trimethylcarbinols, Dimethyl-[β-cinnamoyloxy-isobutyl]-amin $C_{15}H_{21}O_2N$ = $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ *(S. 586)*. Vgl. dazu FOURNEAU, *C.* **1910** II, 1821.

Zimtsäureester des 1-Diäthylamino-pentanols-(3) $C_{18}H_{27}O_2N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Essigester). F: 136° (FOURNEAU, RAMART-LUCAS, *Bl.* [4] **25**, 369).

Zimtsäureester des 1-Dimethylamino-hexanols-(3) $C_{17}H_{25}O_2N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. — $C_{17}H_{25}O_2N + HCl$. Nadeln (aus Essigester). F: 134—135° (FOURNEAU, RAMART-LUCAS, *Bl.* [4] **25**, 370).

Zimtsäureester des 1-Dimethylamino-2.5-dimethyl-hexanols-(2), Zimtsäure-[methyl-(dimethylaminomethyl)-isoamyl-carbinester] $C_{19}H_{29}O_2N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)[CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ *(S. 587)*. — $C_{19}H_{29}O_2N + HCl$. F: 110° (FOURNEAU, *C.* **1910** II, 1821). Leicht löslich in Alkohol und Aceton.

Zimtsäurechlorid, Cinnamoylchlorid $C_9H_7OCl = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot COCl$ *(S. 587)*. *B.* Durch Destillation eines Gemisches von Zimtsäure und Phosphortrichlorid unter 21 mm Druck (GRIFFIN, NELSON, *Am. Soc.* **37**, 1563; vgl. LIEBERMANN, *B.* **21**, 3372). — Kp_{20}: 131°; Kp_8: 122—123° (v. AUWERS, SCHMIDT, *B.* **46**, 483); Kp_{12}: 130° (BENARY, REITER, SOENDEROP, *B.* **50**, 75 Anm. 3). $D_4^{15.5}$: 1,1617; $n_\alpha^{42.5}$: 1,6045; $n_D^{42.5}$: 1,614; $n_\beta^{42.5}$: 1,6495; $n_\gamma^{42.5}$: 1,6853 (v. AU., SCH.). — Gibt mit einem Überschuß von Benzol und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff 3-Phenyl-hydrindon-(1), $\beta.\beta$-Diphenyl-propiophenon und sehr wenig ω-[α-Chlor-benzyl]-acetophenon (KOHLER, HERITAGE, BURNLEY, *Am.* **44**, 64), mit überschüssigem Brombenzol und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff 4-Brom-ω-benzal-acetophenon und 5-Brom-3-phenyl-hydrindon-(1) (K., H., B.). Bei der Einw. auf Diphenyläther in Gegenwart von $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff entsteht 4-Phenoxy-ω-benzal-acetophenon (K., H., B.). Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenylketen: STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 120. Zimtsäurechlorid gibt mit der Natriumverbindung des Benzoylacetons ein öliges Produkt, das beim Behandeln mit konz. Salzsäure Benzoyl-cinnamoyl-methan liefert (HIEMESCH, *B.* **47**, 116). Durch Umsetzung von 2 Mol Zimtsäurechlorid mit dem Reaktionsprodukt aus 1 Mol Malonester und 2 Atomen Natrium in Äther entstehen 3-Phenyl-1-cinnamoyl-cyclopenten-(3)-dion-(2.5)-carbonsäure-(1)-äthylester(?) und geringe Mengen 3-Phenyl-cyclopenten-(3)-dion-(2.5)-carbonsäure-(1)-äthylester(?) (LAMPE, MILOBĘDZKA, *B.* **46**, 2237). Zimtsäurechlorid liefert mit Natrium-acetessigester α-Cinnamoyl-acetessigsäureäthylester (FISCHER, KUZEL, *B.* **16**, 166) und Zimtsäureanhydrid (LAMPE, *B.* **51**, 1350). Gibt mit β-Amino-crotonsäureäthylester bei Gegenwart von Pyridin in Äther den bei 154° schmelzenden β-Cinnamoylamino-crotonsäureäthylester (S. 234) (BENARY, REITER, SOENDEROP, *B.* **50**, 75).

Zimtsäurebromid, Cinnamoylbromid $C_9H_7OBr = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot COBr$. *B.* Aus Zimtsäure und PBr_5 in siedendem Petroläther (STAUDINGER, BECKER, HIRZEL, *B.* **49**, 1989). — Goldgelbe Krystalle. F: 43°. — Färbt sich beim Aufbewahren auch unter Lichtabschluß rot. Ist gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich. Gibt mit Diazoessigsäuremethylester Cinnamoyldiazoessigsäuremethylester (Syst. No. 1319).

Zimtsäureamid $C_9H_9ON = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 587)*. *B.* Durch mehrmonatige Einw. von konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf Zimtsäureäthylester bei gewöhnlicher Temperatur (REMFRY, *Soc.* **99**, 623 Anm.); analog aus Zimtsäuremethylester (WEERMAN, *R.* **37**, 43). — Tafeln. F: 148—148,5° (korr.) (R.). — Gibt mit Kaliumpermanganat in verd. Aceton oder verd. Alkohol bei ca. —10° das Amid der bei 141° schmelzenden β-Phenyl-glycerinsäure (E. FISCHER, *A.* **386**, 381; WEERMAN, *R.* **37**, 44). Beim Schütteln von Zimtsäureamid in Amylalkohol mit alkal. Natriumhypochloritlösung bei gewöhnlicher Temperatur entsteht Zimtsäurechloramid (W., *A.* **401**, 8). Zur Überführung in Styrylcarbamidsäuremethylester (W., D. R. P. 213713; *C.* **1909** II, 1096; *Frdl.* **9**, 510) und in N-Styryl-N'-cinnamoyl-harnstoff (S. 234) (W., *R.* **26**, 204) durch Hypochlorite vgl. W., *A.* **401**, 5, 6. — Giftwirkung bei intravenöser Injektion: DESGREZ, *C. r.* **153**, 897. — $2C_9H_9ON + SnCl_4$. Krystallpulver (aus Chloroform). F: 238—239° (PFEIFFER, *A.* **376**, 309). Löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in Äther, Chloroform, Ligroin und Benzol. Wird durch Wasser zersetzt.

Zimtsäuremethylamid $C_{10}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ *(S. 587)*. *B.* Aus Zimtsäurechlorid und Methylamin (KNUST, MUMM, *B.* **50**, 568). — F: 111°.

Zimtsäuredimethylamid $C_{11}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$ *(S. 587)*. *B.* Aus Zimtsäurechlorid und Dimethylamin in Äther bei Gegenwart von konz. Kalilauge (STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 119). — Nadeln (aus Wasser). F: 103°. — Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenylketen: St., K.

Acetylaceton-cinnamoylimid bezw. δ-Oxo-β-cinnamoylamino-β-amylen $C_{14}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3):CH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Acetylacetonamin (Ergw. Bd. I, S. 404) und Zimtsäurechlorid in Gegenwart von Pyridin in Äther (BENARY, REITER, SOENDEROP, *B.* **50**, 84). — Prismen

(aus Alkohol). F: 80—81°. Leicht löslich in Eisessig, Aceton und Chloroform, schwerer in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther und Wasser. — Wird beim Kochen mit verd. Schwefelsäure oder konz. Salzsäure oder bei der Einw. von Acetylchlorid zersetzt. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit weinroter Farbe. Gibt ein bei 148—149° schmelzendes Phenylhydrazon.

N-Isovaleryl-zimtsäureamid $C_{14}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Zimtsäureamid durch Erhitzen mit Isovalerylchlorid auf 110—120° oder durch Kochen mit Isovalerylchlorid und Pyridin in Chloroform (PERELSTEIN, BÜRGI, D. R. P. 297875; *C.* **1917** II, 144; *Frdl.* **13**, 811). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 103°.

N-[α-Brom-isovaleryl]-zimtsäureamid $C_{14}H_{16}O_2NBr = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Zimtsäureamid und α-Brom-isovalerylbromid bei Gegenwart von Pyridin in Chloroform (PERELSTEIN, BÜRGI, D. R. P. 297875; *C.* **1917** II, 144; *Frdl.* **13**, 811). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 118°. Unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in heißem Wasser, leicht in Chloroform, Benzol, Äther und heißem Alkohol.

Cinnamoyl-carbamidsäureäthylester, Cinnamoyl-urethan $C_{12}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 588)*. *B.* Durch Kochen von Cinnamoylchlorid mit überschüssigem Urethan in Benzol (REMFRY, *Soc.* **99**, 624). — F: 108—109°.

N-[β-Phenyl-äthyliden]-N'-cinnamoyl-harnstoff bezw. N-Styryl-N'-cinnamoyl-harnstoff $C_{18}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot N:CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ *(S. 588)*. *B.* [Aus Zimtsäureamid .... (WEERMAN, *R.* **26**, 204); *A.* **401**, 5).

N.N'-Dicinnamoyl-harnstoff $C_{19}H_{16}O_3N_2 = (C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH)_2CO$. *B.* Aus 2 Mol Cinnamoylchlorid und 1 Mol Harnstoff bei 100° (REMFRY, *Soc.* **99**, 623). — Nadeln (aus Eisessig). F: 246° (Zers.). Löslich in Eisessig, unlöslich in anderen Lösungsmitteln.

Cinnamoylaminoessigsäure, Cinnamoylglycin $C_{11}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 588)*. *B.* Aus Benzoylessigsäure im Organismus des Hundes (FRIEDMANN, *Bio. Z.* **27**, 128) und der Katze (DAKIN, *J. biol. Chem.* **9**, 127). — F: 192—193° (F.; D.).

β-Cinnamoylimino-buttersäureäthylester bezw. β-Cinnamoylamino-crotonsäureäthylester $C_{15}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Aus Zimtsäurechlorid und β-Amino-crotonsäureäthylester in Gegenwart von Pyridin in absol. Äther (BENARY, REITER, SOENDEROP, *B.* **50**, 75). Neben der niedrigschmelzenden Form bei der Einw. von Zimtsäureäthylester auf die Natriumverbindung des β-Amino-crotonsäureäthylesters in Äther (B., R., S., *B.* **50**, 77). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 154°. Unlöslich in Wasser und Petroläther. — Beim Kochen mit konz. Salzsäure entsteht β-Phenyl-γ-acetyl-buttersäure, bisweilen aber nur Zimtsäure.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Neben der höherschmelzenden Form bei der Einw. von Zimtsäureäthylester auf die Natriumverbindung des β-Amino-crotonsäure-äthylesters in Äther (BENARY, REITER, SOENDEROP, *B.* **50**, 77). — Prismen (aus Alkohol). F: 96°. — Gibt mit Brom in Chloroform α.β-Dibrom-β-phenyl-propionsäureamid. Beim Kochen mit konz. Salzsäure entsteht Zimtsäure.

Zimtsäurechloramid $C_9H_8ONCl = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NHCl$. *B.* Durch Schütteln von Zimtsäureamid in Amylalkohol mit Natriumhypochlorit-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (WEERMAN, *A.* **401**, 8). — Plättchen (aus Chloroform). F: 125° (Zers.). Leicht löslich in Alkalien und Alkalicarbonatlösungen. — Liefert bei der Einw. von Barytwasser bei gewöhnlicher Temperatur das Bariumsalz der Styrylcarbamidsäure (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 155).

Zimtsäurenitril $C_9H_7N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CN$ *(S. 589)*. *B.* Zur Bildung aus Zimtsäure und Bleirhodanid (KRÜSS, *B.* **17**, 1768) vgl. VAN EPPS, REID, *Am. Soc.* **38**, 2125. Durch Kochen von Zimtaldoxim mit Essigsäureanhydrid (POSNER, *A.* **389**, 117). — Liefert mit Phloroglucin bei Gegenwart von Chlorwasserstoff und Zinkchlorid in Äther 5.7-Dioxy-4-phenyl-3.4-dihydro-cumarin (Syst. No. 2535) (E. FISCHER, NOURI, *B.* **50**, 694). — Giftwirkung bei subcutaner und intravenöser Injektion: DESGREZ, *C. r.* **153**, 896.

Cinnamat des gewöhnlichen d-Carvoxims $C_{19}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot O \cdot N:C_6H_6(CH_3) \cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Aus d-Carvoxim (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 102) und Zimtsäurechlorid bei Gegenwart von Pyridin in Benzol (RUPE, *A.* **395**, 140). — Nadeln (aus Alkohol). F: 79°. $[\alpha]_D^{20}$: +15,4° (in Benzol; p = 10,6). Ziemlich schwer löslich in Petroläther und in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser.

Zimtsäureamidoxim $C_9H_{10}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot OH$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C(NH_2):N \cdot OH$ *(S. 590)*. *B.* Aus Zimtsäurenitril und freiem Hydroxylamin in Methanol in der Kälte oder in Alkohol bei Siedetemperatur (POSNER, *A.* **389**, 117).

Zimtsäure-isopropylidenhydrazid $C_{12}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Aus Zimtsäurehydrazid und Aceton (MUCKERMANN, *J. pr.* [2] **83**, 526). — Krystalle. F: 127°. Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Äther. — Zerfließt beim Aufbewahren an der Luft.

Zimtsäure-benzoylhydrazid, N-Benzoyl-N'-cinnamoyl-hydrazin $C_{16}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Zimtsäurehydrazid und Benzoylchlorid in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (MUCKERMANN, *J. pr.* [2] **83**, 527). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Sintert bei 150°, schmilzt bei 158—159°.

N.N'-Dicinnamoyl-hydrazin $C_{18}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Zimtsäurehydrazid und Jod in Alkohol (MUCKERMANN, *J. pr.* [2] **83**, 524). — Nadeln. Schmilzt unscharf bei 247—248°.

1-Cinnamoyl-semicarbazid $C_{10}H_{11}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem Zimtsäurehydrazid und Kaliumcyanat in Wasser (MUCKERMANN, *J. pr.* [2] **83**, 527). Aus Zimtsäureanhydrid und Semicarbazid bei 130° (RUPE, FIEDLER, *J. pr.* [2] **84**, 813). — Blättchen (aus Wasser), Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 161—162° (M.). Leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser (M.). Ist in frisch gefälltem Zustand leicht löslich in kalten verdünnten Alkalien und in Ammoniak, löslich in warmer Sodalösung (R., F.).

x-Acetyl-1-cinnamoyl-semicarbazid $C_{12}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot N_2H(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ oder $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Cinnamoyl-semicarbazid durch kurzes Aufkochen mit Acetanhydrid (RUPE, FIEDLER, *J. pr.* [2] **84**, 814). — Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 177—178°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, Äther und Benzol. Unlöslich in kalten Alkalien.

Acetessigesterderivat des Zimtsäurehydrazids, Acetessigsäure-äthylester-cinnamoylhydrazon $C_{15}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Zimtsäurehydrazid und Acetessigester auf dem Wasserbad (MUCKERMANN, *J. pr.* [2] **83**, 526). — Prismen. F: 125—126°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

b) ***cis-Zimtsäure*** (Allozimtsäure [68°-Säure], Isozimtsäuren [58°-Säure und 42°-Säure]) $C_9H_8O_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \\ \| \\ HO_2C \cdot CH \end{matrix}$ *(S. 591)*. Zur Konfiguration vgl. STOERMER, HEYMANN, *B.* **45**, 3099; **46**, 1249; LIEBERMANN, *B.* **46**, 214. — Nach Ansicht von STOBBE, SCHÖNBURG (*A.* **402**, 187; STO., *B.* **58**, 2620; vgl. a. *B.* **44**, 2753) sind die drei cis-Zimtsäuren trotz mancher Übereinstimmung in den Eigenschaften der Schmelzflüsse und der Lösungen nicht polymorphe Formen, sondern chemisch verschiedene Isomere. Dieser Auffassung haben sich neuerdings J. MEYER, PUKALL (*Ph. Ch.* [A] **145**, 360) angeschlossen; nach ihren Versuchen addieren die drei cis-Zimtsäuren Brom in Chloroform-Lösung mit verschiedener Geschwindigkeit. Dagegen faßt DE JONG (*R.* **48**, 1092; **49**, 217) die drei cis-Zimtsäuren wegen der Bildung krystallographisch identischer Mischkrystalle mit trans-Zimtsäure als polymorphe Modifikationen auf. Theoretische Betrachtungen über die Art der Isomerie: v. AUWERS, SCHAUM, *B.* **62**, 1676; WEYGAND, *B.* **62**, 2611.

Bildung von cis-Zimtsäure. Bei der katalytischen Reduktion von Phenylpropiolsäure in Gegenwart von kolloidalem Platin in neutraler wäßriger Lösung; je nach der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes erhält man die 42°- oder die 58°-Säure (PAAL, SCHWARZ, *B.* **51**, 642). cis-Zimtsäure entsteht zu 30—40% bei der Einw. ultravioletten Lichts auf trans-Zimtsäure in Benzol; extrahiert man das Reaktionsprodukt mit Petroläther, so erhält man die 42°-Säure (STOERMER, *B.* **44**, 666); behandelt man das Reaktionsprodukt mit Anilin und zerlegt das Anilinsalz mit kalter verdünnter Salzsäure, so erhält man meist die 58°-Säure (ST., *B.* **42**, 4869; **44**, 667). Man reduziert Allo-2-nitro-zimtsäure (S. 246) in Ammoniak mit Ferrosulfat und Bariumhydroxyd, diazotiert die erhaltene Allo-2-amino-zimtsäure und behandelt die Diazolösung mit Natriumhypophosphit und verd. Schwefelsäure (ST., HEYMANN, *B.* **45**, 3102).

Physikalische Eigenschaften der cis-Zimtsäuren. Krystallisationsgeschwindigkeit der drei cis-Zimtsäuren: J. MEYER, *Z. El. Ch.* **17**, 982. Schmelzwärme (bei 23°) der 58°-Säure: 27,4 ± 0,1 cal/g; der 42°-Säure: 26,5 ± 0,1 cal/g (M.; ROTH, *Z. El. Ch.* **18**, 100). Verbrennungswärme der 58°-Säure bei konstantem Volumen: 1047,5 kcal/Mol (ROTH, STOERMER, *B.* **46**, 267). Die Lichtbrechung der drei cis-Zimtsäuren im geschmolzenen (bezw. unterkühlten) Zustand ist gleich (STOBBE, REUSS, *B.* **44**, 2737, 2739; vgl. dazu STOBBE, SCHÖNBURG, *A.* **402**, 255), ebenso das Absorptionsspektrum[1]) in Wasser und in Alkohol (STOBBE,

[1]) So weit die Genauigkeit der halbquantitativen HARTLEY-BALY-Methode reicht (BEILSTEIN-Redaktion).

B. **43**, 506). Löslichkeit in Wasser (g in 1 Liter Lösung) von fester 68°-Säure zwischen 18° (6,9) und 55° (18,45), von fester 58°-Säure zwischen 18° (7,6) und 45° (16,1), von fester 42°-Säure bei 18° (8,95), 25° (11,0) und 35° (14,6) und von geschmolzener 68°-, 58°- und 42°-Säure zwischen 18° (13,6) und 75° (27,7): M., *Z. El. Ch.* **17**, 978; *B.* **44**, 2969; vgl. STOBBE, SCH., *A.* **402**, 255. Kryoskopisches Verhalten der drei cis-Zimtsäuren in Wasser: M., *Z. El. Ch.* **17**, 979; *B.* **44**, 2970. Elektrische Leitfähigkeit der drei cis-Zimtsäuren in Wasser bei 25°: M., *Z. El. Ch.* **17**, 981. Die elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25° ist bei allen drei cis-Zimtsäuren $1{,}41 \times 10^{-4}$ (M.).

Gegenseitige Umwandlungen der drei cis-Zimtsäuren.

Umwandlungen unter möglichstem Ausschluß von Keimen. Die drei cis-Zimtsäuren lassen sich in geschlossenen Gefäßen aus Wasser oder Petroläther (Kp: 30—33°) unverändert umkrystallisieren, wenn bei der Auflösung Schmelzen der Krystalle vermieden wird (STOBBE, SCHÖNBURG, *A.* **402**, 199, 233). Zur Umwandlung von 58°-Säure in 68°-Säure im Sonnenlicht (LIEBERMANN, *B.* **42**, 1031) vgl. ST., *B.* **52**, 666. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt und nachfolgenden raschen Erstarren bei 0° geben die 68°-Säure und die 58°-Säure in mit Dauer und Temperatur des Erhitzens zunehmendem Umfang Präparate vom Schmelzpunkt 42° (ST., SCH., *A.* **402**, 208, 213, 237, 240; vgl. ST., *B.* **44**, 2751; KRUYT, *B.* **44**, 3112; J. MEYER, *Z. El. Ch.* **17**, 983). In festem Zustand verwandelt sich die 42°-Säure bei —75° und —180° sofort in die 68°-Säure, die 58°-Säure bei —14° und —75° in einigen Stunden, bei —180° in 10 Minuten in die 68°-Säure; die 68°-Säure bleibt bei mehrstündiger Abkühlung auf —80° oder —180° unverändert (ST., *B.* **44**, 2744; ST., SCH., *A.* **402**, 226). Zu den Umwandlungsversuchen von DE JONG (*C.* **1919** III, 821) vgl. STOBBE, *B.* **58**, 2620.

Umwandlungen bei Anwesenheit von Krystallkeimen. Zur Umwandlung der drei Formen ineinander durch Schmelzen und Impfen vgl. STOBBE, *B.* **44**, 2740. Die 42°-Säure und die 58°-Säure gehen in festem Zustand bei gewöhnlicher Temperatur bei Berührung mit einem Krystall der 68°-Säure in diese über; analog wandelt sich die 42°-Säure bei Berührung mit einem Krystall der 58°-Säure in diese um (ST., *B.* **44**, 2741; vgl. dazu KRUYT, *B.* **44**, 3110). Über Wärmetönung der Umwandlung von 42°-Säure in 68°-Säure bei Impfung vgl. ST., *B.* **44**, 2743; J. MEYER, *Z. El. Ch.* **17**, 979; ROTH, *Z. El. Ch.* **18**, 100. Durch Verdunsten der Petroläther-Lösungen von Gemischen aus 68°-Säure und 42°-Säure oder aus 68°-Säure und 58°-Säure erhält man Verdampfungsrückstände, die je nach den Mengenverhältnissen der beiden Komponenten bei 68° oder 42° bezw. bei 68° oder 58° schmelzen; die bei 42° bezw. 58° schmelzenden Verdampfungsrückstände lassen sich durch Zusatz von 68°-Säure ebenfalls in bei 68° schmelzende Produkte überführen (ST., SCHÖNBURG, *A.* **402**, 201, 233).

Über krystallographisch verschiedene, als cis-Zimtsäure angesprochene Produkte, die aus Brucinsalzen der 68°-Säure durch Zerlegung mit verd. Schwefelsäure erhalten wurden, vgl. ERLENMEYER jun., *B.* **38**, 2562, 3496; *Bio. Z.* **34**, 329, 334; E., BARKOW, HERZ, *B.* **40**, 654; vgl. dagegen STOBBE, SCHÖNBURG, *A.* **402**, 244; DE JONG, *R.* **48**, 1092.

Chemisches Verhalten der cis-Zimtsäuren.

Das Natriumsalz der 68°-Säure geht in das Natriumsalz der trans-Zimtsäure über, wenn man seine wäßr. Lösung dem intensiven Sonnenlicht aussetzt (STOBBE, *B.* **52**, 670). Die drei cis-Zimtsäuren liefern im Sonnenlicht in Quarzgefäßen hauptsächlich α-Truxillsäure und wenig β-Truxinsäure neben etwas trans-Zimtsäure, Benzoesäure und Benzaldehyd (STOBBE, *B.* **52**, 667). In Glasgefäßen gibt die 68°-Säure im Sonnenlicht hauptsächlich β-Truxinsäure und Spuren von trans-Zimtsäure; α-Truxillsäure tritt nur bei einem Teil der Versuche auf (STOERMER, FOERSTER, *B.* **52**, 1262). Die 42°-Säure liefert im Sonnenlicht trans-Zimtsäure, α-Truxillsäure und β-Truxinsäure (DE JONG, *C.* **1911** II, 452; *R.* **31**, 258); sie polymerisiert sich bei jahrelangem Aufbewahren im Tageslicht zu β-Truxinsäure (STO., *B.* **52**, 666). Die 68°-Säure bleibt bei Behandlung mit Zinkstaub und Natronlauge unverändert (E. FISCHER, *A.* **394**, 361). Bei der Einw. von schwach rauchender Schwefelsäure auf 68°-Säure entstehen neben geringen Mengen Truxon (LIEBERMANN, *B.* **31**, 2095) beträchtliche Mengen trans-Zimtsäure (STOE., HEYMANN, *B.* **46**, 1250). cis-Zimtsäure liefert mit stickoxydfreier rauchender Salpetersäure bei 0—5° cis-2-Nitro-zimtsäure und cis-4-Nitro-zimtsäure (WOLLRING, *B.* **47**, 114; vgl. PFEIFFER, HAEFELIN, *B.* **55**, 1771).

c) ***Substitutionsprodukte der β-Phenyl-acrylsäuren*** $C_9H_8O_2 = C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CO_2H$.

Soweit die Konfiguration der nachstehend aufgeführten Verbindungen bekannt ist, sind die darauf bezüglichen Literaturstellen zitiert worden. Bei den Verbindungen, über deren

Konfiguration keine Angaben gemacht werden, sollen die auf ...zimtsäure ausgehenden Namen nur die Struktur, aber nicht eine bestimmte Konfiguration zum Ausdruck bringen.

α-Fluor-β-phenyl-acrylsäure, α-Fluor-zimtsäure $C_9H_7O_2F = C_6H_5 \cdot CH:CF \cdot CO_2H$. Wird von SWARTS (*Bl.* [4] **25**, 333) als Derivat der trans-Zimtsäure angesehen. — *B.* Der Methylester entsteht aus Benzaldehyd und Fluoressigsäuremethylester in Gegenwart von Natrium unterhalb 0°; man verseift mit 2n-Kalilauge (SWA., *Bl.* [4] **25**, 326, 329). — Monokline Prismen; F: 157,6° (korr.) (SWA., *Bl.* [4] **25**, 329). Kp: 290°; sublimiert unter 40 mm Druck bei 160° (SWA., *Bl.* [4] **25**, 330). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1011,3 kcal/Mol (SWA., *J. Chim. phys.* **17**, 33, 70; vgl. SWIETOSLAWSKI, BOBIŃSKA, *J. Chim. phys.* **24**, 547). 1 l Wasser löst bei 16° 0,76 g; 1 Tl. Säure löst sich in 110 Tln. siedendem Wasser; leicht löslich in Alkohol, Äther und siedendem Chloroform, schwerer in Benzol, sehr wenig in Ligroin (SWA., *Bl.* [4] **25**, 329, 330). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2{,}0 \times 10^{-3}$ (aus der elektrischen Leitfähigkeit in Wasser) (SWA., *Bl.* [4] **25**, 334). — Gibt mit 1 Mol Brom in Chloroform im diffusen Tageslicht langsam, im Sonnenlicht rasch α-Fluor-α.β-dibrom-β-phenyl-propionsäure (SWA., *Bl.* [4] **25**, 332).

Salze: SWARTS, *Bl.* [4] **25**, 329, 330. — Kaliumsalz. Blättchen (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in siedendem Wasser, löslich in Wasser bei 16° zu 4,5%, in siedendem 80%igem Alkohol zu 2%. — Silbersalz. Krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in siedendem Wasser. — Calciumsalz. Krystalle. Fast unlöslich in Wasser. — Bariumsalz. Prismen. Löslich in 500 Tln. siedendem Wasser. — $[Fe_2(OH)_3(C_9H_6O_2F)_6]C_9H_6O_2F$(?). Orangefarbig, amorph. Sehr leicht löslich in Äther mit orangeroter Farbe. — $[Fe_2(OH)(C_9H_6O_2F)_6 \cdot O \cdot Fe_2(OH)_3(C_9H_6O_2F)_5](C_9H_6O_2F)_2$(?) Orangegelb, amorph. Löslich in Chloroform, sehr leicht löslich in Äther.

Methylester $C_{10}H_9O_2F = C_6H_5 \cdot CH:CF \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* s. o. — Krystalle (aus Äther-Petroläther bei −50°). F: 25°; Kp: 253°; Kp_{22}: 138°; bei 100° stark flüchtig; $D^{54,2}$: 1,17258 (SWARTS, *Bl.* [4] **25**, 328; *J. Chim. phys.* **17**, 33). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1184,6 kcal/Mol (SWA., *J. Chim. phys.* **17**, 33, 70; vgl. SWIETOSLAWSKI, BOBIŃSKA, *J. Chim. phys.* **24**, 547). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, leicht in CS_2 bei gewöhnlicher Temperatur, sehr wenig löslich in CS_2 bei −40°; löslich in Wasser (SWA., *Bl.* [4] **25**, 328). — Addiert in Chloroform langsam Brom unter Bildung von α-Fluor-α.β-dibrom-β-phenyl-propionsäuremethylester (SWA., *Bl.* [4] **25**, 333).

β-[2-Chlor-phenyl]-acrylsäuren, 2-Chlor-zimtsäuren $C_9H_7O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH:CH \cdot CO_2H$.

a) ***Bei 211° schmelzende Form, trans-2-Chlor-zimtsäure, 2-Chlor-zimtsäure*** $C_9H_7O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ *(S. 594)*. Konfiguration nach STOERMER, *B.* **44**, 639; ROTH, ST., *B.* **46**, 276. — *B.* Bei der Einw. von Brom auf eine Lösung von cis-2-Chlor-zimtsäure im Sonnenlicht (STOERMER, *B.* **44**, 659). Man erhitzt o-Chlor-benzalchlorid mit 1,8 Mol Eisessig und 5 Mol Kaliumacetat 40 Stdn. auf 210—220° (H. MEYER, BEER, LASCH, *M.* **34**, 1667). In 72%iger Ausbeute beim Erhitzen von o-Chlor-benzaldehyd mit 2 Mol Kaliumacetat und 3 Mol Eisessig unter Abdestillieren des entstandenen Wassers (M., B., *M.* **34**, 656). Man erhitzt 100 g o-Chlor-benzaldehyd mit 150 g Acetanhydrid und 50 g Kaliumacetat anfangs auf 150°, dann 8 Stdn. auf 180—190° (LASCH, *M.* **34**, 1654; vgl. M., B., *M.* **34**, 653). — Nadeln (aus Alkohol). F: 211° (L., *M.* **34**, 1654), 210—211° (KINZLBERGER & Co., D. R. P. 276667; *Frdl.* **12**, 562), 205° (STOERMER, *B.* **44**, 657). Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig, sehr wenig in Petroläther, unlöslich in Wasser; löslich in Benzol bei 18° zu 0,04% (ST.). — Geht bei Ultraviolett-Bestrahlung der wäßr. Lösung des Natriumsalzes zu 10%, bei Ultraviolett-Bestrahlung der Lösung in Eisessig zu 40% in cis-2-Chlor-zimtsäure (S. 238) über (ST., *B.* **44**, 658; vgl. a. R., ST., *B.* **46**, 276); bei der Belichtung der Lösung in Eisessig entsteht außerdem eine Säure $C_{11}H_{11}O_4Cl$ (Krystalle aus Ligroin; F: 212° bis 213°) (ST., *B.* **44**, 658). Gibt bei der elektrolytischen Reduktion an einer Quecksilberkathode in alkal. Lösung (M., B., L., *M.* **34**, 1668) oder bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkal. Lösung (ST., *B.* **44**, 659; L., *M.* **34**, 1657) 2-Chlor-hydrozimtsäure. Bei der Einw. von Wasserstoff in Gegenwart von kolloidem Palladium in 2%iger Natronlauge entsteht zunächst 2-Chlor-hydrozimtsäure, bei längerer Einw. Hydrozimtsäure (ROSENMUND, ZETZSCHE, *B.* **51**, 583). Gibt mit Brom in Eisessig im Sonnenlicht 2-Chlor-α.β-dibrom-hydrozimtsäure (ST., *B.* **44**, 659). Liefert mit konz. Ammoniak in Gegenwart von Kupferpulver bei 125—130° 2-Amino-zimtsäure(?) und 2-Oxy-chinolin, bei 160—170° nur 2-Oxy-chinolin (M., B., *M.* **34**, 1176). — Natriumsalz. Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in überschüssiger Natronlauge (L., *M.* **34**, 1654). — Kaliumsalz. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in überschüssiger Kalilauge (L.).

Methylester $C_{10}H_9O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. F: 10,5°; Kp: 278—279° (LASCH, *M.* **34**, 1655).

d-Bornylester $C_{19}H_{23}O_2Cl = C_6H_4Cl\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{17}$. Vgl. hierüber BAYER & Co., D. R. P. 252158; *C.* **1912** II, 1589; *Frdl.* **11**, 946.

Amid $C_9H_8ONCl = C_6H_4Cl\cdot CH:CH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Alkohol); F: 168°; leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Wasser und Benzol, unlöslich in Petroläther (LASCH, *M.* **34**, 1655). Blättchen; F: 163—163,5°; ziemlich leicht löslich in Alkohol (STOERMER, *B.* **44**, 659). — Gibt beim Kochen mit Thionylchlorid das Nitril (s. u.) (L.).

Nitril $C_9H_6NCl = C_6H_4Cl\cdot CH:CH\cdot CN$. *B.* Durch Kochen des Amids mit Thionylchlorid (LASCH, *M.* **34**, 1656). — Nadeln (aus Petroläther). F: 40°. Leicht löslich in warmem Petroläther.

β) Bei 127° schmelzende Form, cis-2-Chlor-zimtsäure, Allo-2-chlor-zimtsäure $C_9H_7O_2Cl = C_6H_4Cl\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. Konfiguration nach STOERMER, *B.* **44**, 639; ROTH, ST., *B.* **46**, 276. — *B.* Aus trans-2-Chlor-zimtsäure bei Ultraviolett-Bestrahlung der wäßr. Lösung des Natriumsalzes (zu 10%) oder der Lösung in Eisessig (zu 40%) (ST., *B.* **44**, 658; vgl. a. R., ST.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 127°. Löst sich bei 18° in Alkohol und in Benzol zu ca. 1,9%. — Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht 2-Chlorhydrozimtsäure. Gibt bei der Einw. von Brom in Lösung im Sonnenlicht 2-Chlor-α.β-dibromhydrozimtsäure und trans-2-Chlor-zimtsäure. Liefert, im Gegensatz zur trans-Form, mit Anilin ein krystallinisches Salz (F: 136°).

Amid $C_9H_8ONCl = C_6H_4Cl\cdot CH:CH\cdot CO\cdot NH_2$. Bläulich fluorescierende Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 112° (STOERMER, *B.* **44**, 659).

β-Chlor-β-phenyl-acrylsäuren, β-Chlor-zimtsäuren $C_9H_7O_2Cl = C_6H_5\cdot CCl:CH\cdot CO_2H$.

a) Bei 142° schmelzende Form, trans-β-Chlor-zimtsäure, β-Chlor-zimtsäure $C_9H_7O_2Cl = C_6H_5\cdot CCl:CH\cdot CO_2H$ *(S. 594)*. Zur Konfiguration vgl. JAMES, *Soc.* **99**, 1620; STOERMER, HEYMANN, *B.* **46**, 1252; ST., KIRCHNER, *B.* **53**, 1290; vgl. a. v. AUWERS, SCHMELLENKAMP, *B.* **54**, 624. — *B.* Aus cis-β-Chlor-zimtsäure durch Einw. von Sonnenlicht (J., *Soc.* **99**, 1625) oder durch Einw. von Sonnenlicht in Gegenwart von Brom (ST., H., *B.* **46**, 1260). Zur Bildung aus Phenylpropiolsäure und Chlorwasserstoff (MICHAEL, PENDLETON, *J. pr.* [2] **40**, 65; MULLIKEN, Dissertation [Leipzig 1890], S. 36) vgl. J., *Soc.* **99**, 1621, 1622. Bei der Einw. von PCl_5 auf Benzoylessigsäureäthylester entsteht entgegen den Angaben von PERKIN (*Soc.* **47**, 256) und MULLIKEN (Dissert., S. 42) auch cis-β-Chlor-zimtsäure (J., *Soc.* **99**, 1623). Die Trennung der beiden Säuren gelingt durch Behandeln der Bariumsalze mit Bariumchlorid-Lösung, in der sich das Salz der trans-β-Chlor-zimtsäure schwer löst (J., *Soc.* **99**, 1621; ST., H., *B.* **46**, 1260). — Krystalle (aus Benzol). F: 142° (J.; ST., H.). 100 Tle. Benzol lösen bei 17° 1,94 Tle. Säure (ST., H., *B.* **46**, 1255). — Geht in Eisessig-Lösung im ultravioletten Licht zu ca. 40% in cis-β-Chlor-zimtsäure über (ST., H., *B.* **46**, 1254, 1260). Wird durch kalte konzentrierte Schwefelsäure zersetzt (ST., H., *B.* **46**, 1255). Gibt beim Erwärmen mit 10%iger Kalilauge Phenylpropiolsäure; Geschwindigkeit der Abspaltung von Chlorwasserstoff durch 0,1n-Kalilauge bei 15°: J., *Soc.* **99**, 1625.

Äthylester $C_{11}H_{11}O_2Cl = C_6H_5\cdot CCl:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp: 293° (korr.) (JAMES, *Soc.* **99**, 1626).

Amid $C_9H_8ONCl = C_6H_5\cdot CCl:CH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln. F: 118° (JAMES, *Soc.* **99**, 1626).

β) Bei 132,5° schmelzende Form, cis-β-Chlor-zimtsäure, Allo-β-chlor-zimtsäure $C_9H_7O_2Cl = C_6H_5\cdot CCl:CH\cdot CO_2H$ *(S. 595)*. Zur Konfiguration vgl. JAMES, *Soc.* **99**, 1621; STOERMER, HEYMANN, *B.* **46**, 1252; ST., KIRCHNER, *B.* **53**, 1290; vgl. a. v. AUWERS, SCHMELLENKAMP, *B.* **54**, 624. — *B.* Durch Einw. von ultraviolettem Licht auf eine Lösung von trans-β-Chlor-zimtsäure in Eisessig; Ausbeute ca. 40% (ST., H., *B.* **46**, 1254, 1260). Zur Bildung aus Phenylpropiolsäure und Chlorwasserstoff (MICHAEL, PENDLETON, *J. pr.* [2] **40**, 65; MULLIKEN, Dissertation [Leipzig 1890], S. 36) vgl. J., *Soc.* **99**, 1621. Neben trans-β-Chlor-zimtsäure bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf Benzoylessigsäureäthylester oder Benzoylessigsäuremethylester in Phosphortrichlorid oder Phosphoroxychlorid (J., *Soc.* **99**, 1623). Die Trennung der beiden Säuren gelingt durch Behandlung der Bariumsalze mit Bariumchlorid-Lösung, in der das Salz der cis-β-Chlor-zimtsäure leicht löslich ist (J., *Soc.* **99**, 1621; ST., H., *B.* **46**, 1260). — Blättchen (aus Ligroin). F: 132° (ST., H.), 132,5° (J.). 100 Tle. Benzol lösen bei 16° 3,2 Tle. Säure (ST., H., *B.* **46**, 1255). — Geht im Sonnenlicht (J., *Soc.* **99**, 1625) oder im Sonnenlicht bei Gegenwart von Brom (ST., H., *B.* **46**, 1260) langsam in trans-β-Chlor-zimtsäure über. Wird durch kalte konzentrierte Schwefelsäure zersetzt (ST., H., *B.* **46**, 1256). Geschwindigkeit der Abspaltung von Chlorwasserstoff durch 0,1 n-Kalilauge bei 15°: J., *Soc.* **99**, 1625.

Äthylester $C_{11}H_{11}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CCl:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Kp: 265° (korr.; geringe Zersetzung) (JAMES, *Soc.* **99**, 1626).

Amid $C_9H_8ONCl = C_6H_5 \cdot CCl:CH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln. F: 76° (JAMES, *Soc.* **99**, 1627).

α-Chlor-β-phenyl-acrylsäuren, α-Chlor-zimtsäuren $C_9H_7O_2Cl = C_6H_5 \cdot CH:CCl \cdot CO_2H$.

α) ***Bei 138—139° schmelzende Form, trans-α-Chlor-zimtsäure, α-Chlor-zimtsäure*** $C_9H_7O_2Cl = C_6H_5 \cdot CH:CCl \cdot CO_2H$ *(S. 595)*. Zur Konfiguration vgl. STOERMER, HEYMANN, *B.* **46**, 1252; ST., KIRCHNER, *B.* **53**, 1290; vgl. a. WALKER, JAMES, *Soc.* **115**, 1243; v. AUWERS, SCHMELLENKAMP, *B.* **54**, 624. — *B.* Aus cis-α-Chlor-zimtsäure durch Erwärmen mit Pyridin und Pyridinhydrochlorid auf dem Wasserbad (PFEIFFER, *B.* **43**, 3048). Durch Erwärmen von Zimtsäuredichlorid mit Pyridin auf dem Wasserbad (PF., *B.* **43**, 3043; **47**, 1590). Neben cis-α-Chlor-zimtsäure bei der Einw. von Natriumhypochlorit auf das Semicarbazon der Phenylbrenztraubensäure (BOUGAULT, *C. r.* **163**, 365; *Bl.* [4] **21**, 249). Über Trennung von cis-α-Chlor-zimtsäure durch Ansäuern der Lösung des Kaliumsalzes mit Essigsäure vgl. B., *C. r.* **163**, 364; *Bl.* [4] **21**, 174. — Nadeln (aus Ligroin oder Wasser), Krystalle (aus Benzol). F: 138—139° (PF., *B.* **43**, 3043), 137° (ST., H., *B.* **46**, 1256). 100 Tle. Benzol lösen bei 20° 2,6 Tle. Säure (ST., H., *B.* **46**, 1255). Dichten und Brechungsindices von Lösungen in Alkohol: WALKER, JAMES, *Soc.* **115**, 1246. — Geht bei 21-tägiger Ultraviolett-Bestrahlung in Eisessig-Lösung zu ca. 22% in cis-α-Chlor-zimtsäure über (ST., H., *B.* **46**, 1254, 1257). Liefert mit Chlor in CS_2 bei Gegenwart von etwas Jod im Sonnenlicht α.α.β-Trichlor-β-phenyl-propionsäure (ST., H., *B.* **46**, 1262), beim Erhitzen mit 2 Mol Phosphorpentachlorid auf 200° deren Chlorid (CLARKE, *Soc.* **97**, 893). Liefert mit rauchender Salpetersäure bei —10° bis —5° trans-α-Chlor-4-nitro-zimtsäure, bei 20—25° überwiegend ω-Chlor-4.ω-dinitro-styrol und nur wenig trans-α-Chlor-4-nitro-zimtsäure (PF., *B.* **47**, 1759, 1768). Wird durch kalte konzentrierte Schwefelsäure nicht verändert (ST., H., *B.* **46**, 1255). — Anilinsalz $C_6H_7N + C_9H_7O_2Cl$. F: 137° (ST., H., *B.* **46**, 1257).

Äthylester $C_{11}H_{11}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CH:CCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 596)*. Kp_8: 161—162°; D_4^{20}: 1,1719; n_α^{20}: 1,5629; n_D^{20}: 1,5705 (WALKER, JAMES, *Soc.* **115**, 1246, 1247).

Allylester $C_{12}H_{11}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CH:CCl \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. Kp_{11}: 162—163°; D_4^{20}: 1,1702; n_α^{20}: 1,5672; n_D^{20}: 1,5748 (WALKER, JAMES, *Soc.* **115**, 1247).

Amid $C_9H_8ONCl = C_6H_5 \cdot CH:CCl \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 596)*. *B.* Aus dem Amid der cis-α-Chlor-zimtsäure bei Ultraviolett-Bestrahlung in methylalkoholischer Lösung (STOERMER, HEYMANN, *B.* **46**, 1258). — Lagert sich auf dem gleichen Wege teilweise in das cis-Amid um.

β) ***Bei 111° schmelzende Form, cis-α-Chlor-zimtsäure, Allo-α-chlor-zimtsäure*** $C_9H_7O_2Cl = C_6H_5 \cdot CH:CCl \cdot CO_2H$ *(S. 596)*. Zur Konfiguration vgl. STOERMER, HEYMANN, *B.* **46**, 1252; ST., KIRCHNER, *B.* **53**, 1290; vgl. a. WALKER, JAMES, *Soc.* **115**, 1243; v. AUWERS, SCHMELLENKAMP, *B.* **54**, 624. — *B.* Bei 21-tägiger Ultraviolett-Bestrahlung von trans-α-Chlor-zimtsäure in Eisessig zu ca. 22% (ST., H., *B.* **46**, 1254, 1257). Neben trans-α-Chlor-zimtsäure bei der Einw. von Natriumhypochlorit auf das Semicarbazon der Phenylbrenztraubensäure (BOUGAULT, *C. r.* **163**, 365; *Bl.* [4] **21**, 249). Über Trennung von trans-α-Chlor-zimtsäure durch Ansäuern der Kaliumsalze mit Essigsäure vgl. B., *C. r.* **163**, 364; *Bl.* [4] **21**, 174. — F: 111° (ST., H.). 100 Tle. Benzol lösen bei 21° 11 Tle. Säure (ST., H., *B.* **46**, 1255). Dichten und Brechungsindices von Lösungen in Alkohol: WALKER, JAMES, *Soc.* **115**, 1246. — Lagert sich beim Erwärmen mit Pyridin und Pyridinhydrochlorid auf dem Wasserbad vollständig in trans-α-Chlor-zimtsäure um (PFEIFFER, *B.* **43**, 3048). Liefert mit Chlor in CS_2-Lösung bei Gegenwart von etwas Jod im Sonnenlicht α.α.β-Trichlor-hydrozimtsäure (ST., H., *B.* **46**, 1262). Gibt mit rauchender Salpetersäure bei —10° cis-α-Chlor-4-nitro-zimtsäure und geringe Mengen ω-Chlor-4.ω-dinitro-styrol (PF., *B.* **47**, 1765). — Das Bariumsalz ist leicht löslich in Wasser (ST., H., *B.* **46**, 1256). — Anilinsalz $C_6H_7N + 2C_9H_7O_2Cl$. F: 96° (ST., H., *B.* **46**, 1257).

Äthylester $C_{11}H_{11}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CH:CCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Kp_{10}: 157—158°; D_4^{20}: 1,1569; n_α^{20}: 1,5460; n_D^{20}: 1,5525 (WALKER, JAMES, *Soc.* **115**, 1246, 1247).

Allylester $C_{12}H_{11}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CH:CCl \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. Kp_{28}: 171°; D_4^{20}: 1,1457; n_α^{20}: 1,5356; n_D^{20}: 1,5416 (WALKER, JAMES, *Soc.* **115**, 1247).

Amid $C_9H_8ONCl = C_6H_5 \cdot CH:CCl \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 596)*. *B.* Aus dem Amid der trans-α-Chlor-zimtsäure bei Ultraviolett-Bestrahlung in methylalkoholischer Lösung (STOERMER, HEYMANN, *B.* **46**, 1258). — Lagert sich auf dem gleichen Wege teilweise in das trans-Amid um.

β-[2.6-Dichlor-phenyl]-acrylsäure, 2.6-Dichlor-zimtsäure $C_9H_6O_2Cl_2 = C_6H_2Cl_2 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 2.6-Dichlor-benzaldehyd oder [2.6-Dichlor-benzal]-

diacetat mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf 180° (REICH, *Bl.* [4] **21**, 218, 221). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 184°. Löslich in siedendem Wasser. — Nimmt Bromdampf ca. 6mal langsamer auf als Zimtsäure; gibt mit Brom in Eisessig 2.6-Dichlor-$\alpha.\beta$-dibrom-hydrozimtsäure.

$\alpha.\beta$-Dichlor-β-phenyl-acrylsäuren, $\alpha.\beta$-Dichlor-zimtsäuren $C_9H_6O_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot CCl : CCl \cdot CO_2H$.

a) ***Bei 101° schmelzende Form, trans-$\alpha.\beta$-Dichlor-zimtsäure, $\alpha.\beta$-Dichlor-zimtsäure*** $C_9H_6O_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot CCl : CCl \cdot CO_2H$. Zur Konfiguration vgl. STOERMER, HEYMANN, *B.* **46**, 1253; ST., KIRCHNER, *B.* **53**, 1290; vgl. a. v. AUWERS, SCHMELLENKAMP, *B.* **54**, 624. — *B.* Bei 21-tägiger Ultraviolett-Bestrahlung von cis-$\alpha.\beta$-Dichlor-zimtsäure in Eisessig-Lösung zu ca. 45% (ST., H., *B.* **46**, 1261, 1263). Neben cis-$\alpha.\beta$-Dichlor-zimtsäure beim Erhitzen von $\alpha.\alpha.\beta$-Trichlor-β-phenyl-propionsäure mit 20%iger Kalilauge (ST., H., *B.* **46**, 1262). Zur Trennung von der cis-Säure behandelt man die Kaliumsalze mit kaltem absolutem Alkohol, worin das Kaliumsalz der trans-Säure fast unlöslich ist (ST., H.). — Tafeln (aus Ligroin). F: 101° (ST., H.). Im Vakuum unverändert destillierbar (ST., H.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin; löst sich bei 14° in 4,72 Tln. Benzol (ST., H.). — Geht in Chloroform-Lösung bei Gegenwart von Brom im Sonnenlicht in cis-$\alpha.\beta$-Dichlor-zimtsäure über (ST., H.). Wird durch konz. Schwefelsäure in der Kälte nicht verändert (ST., H.). — Kaliumsalz. Schwer löslich in kaltem absolutem Alkohol (ST., H., *B.* **46**, 1255). — Bariumsalz. Nadeln. Schwer löslich in Bariumchloridlösung (ST., H., *B.* **46**, 1255, 1263). — Anilinsalz $C_6H_7N + C_9H_6O_2Cl_2$. F: 121° (ST., H., *B.* **46**, 1263).

β) ***Bei 121° schmelzende Form, cis-$\alpha.\beta$-Dichlor-zimtsäure*** $C_9H_6O_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot CCl : CCl \cdot CO_2H$ *(S. 597)*. Zur Konfiguration vgl. STOERMER, HEYMANN, *B.* **46**, 1253; ST., KIRCHNER, *B.* **53**, 1290; vgl. a. v. AUWERS, SCHMELLENKAMP, *B.* **54**, 624. — *B.* Aus trans-$\alpha.\beta$-Dichlor-zimtsäure bei Gegenwart von etwas Brom in Chloroform im Sonnenlicht (ST., H., *B.* **46**, 1262). {Beim Einleiten von Chlor .... (NISSEN, *B.* **25**, 2665); ST., H., *B.* **46**, 1263). Neben trans-$\alpha.\beta$-Dichlor-zimtsäure beim Erhitzen von $\alpha.\alpha.\beta$-Trichlor-β-phenyl-propionsäure mit 20%iger Kalilauge (ST., H., *B.* **46**, 1262). Durch Erhitzen von $\alpha.\alpha.\beta$-Trichlor-β-phenyl-propionsäurechlorid mit Wasser, Natronlauge oder wasserfreier Ameisensäure (CLARKE, *Soc.* **97**, 893, 894). — Nadeln (aus Ligroin oder Chloroform). F: 123° (Cl.), 121° (ST., H.). Löst sich in Benzol bei 13° zu 6,1% (ST., H., *B.* **46**, 1255). — Geht bei 21-tägiger Ultraviolett-Bestrahlung in Eisessig-Lösung zu ca. 45% in trans-$\alpha.\beta$-Dichlor-zimtsäure über (ST., H., *B.* **46**, 1263). Gibt beim Auflösen in konz. Schwefelsäure 1.2-Dichlor-inden-(1)-on-(3) (ROSER, HASELHOFF, *A.* **247**, 146). — Das Kaliumsalz ist leicht löslich in kaltem absolutem Alkohol, das Bariumsalz ist leicht löslich in Wasser und in Bariumchlorid-Lösung (ST., H., *B.* **46**, 1256). — Anilinsalz $C_6H_7N + C_9H_6O_2Cl_2$. F: 129° (ST., H., *B.* **46**, 1263).

Chlorid $C_9H_5OCl_3 = C_6H_5 \cdot CCl : CCl \cdot COCl$. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von 3 Mol Phosphorpentachlorid auf Phenylpropiolsäure bei 200—210° (CLARKE, *Soc.* **97**, 895). — Kp_{14}: 127—137°. — Liefert bei der Einw. von wasserfreier Ameisensäure cis-$\alpha.\beta$-Dichlor-zimtsäure.

β-[2-Brom-phenyl]-acrylsäure, 2-Brom-zimtsäure $C_9H_7O_2Br = C_6H_4Br \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ *(S. 597)*. *B.* Man oxydiert o-Brom-toluol mit Chromschwefelsäure in Eisessig + Acetanhydrid bei 5—10° und erhitzt das Reaktions-Produkt mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf 165—190° (REICH, CHASKELIS, *Bl.* [4] **19**, 289). — F: 215—216°.

β-[4-Brom-phenyl]-acrylsäure, 4-Brom-zimtsäure $C_9H_7O_2Br = C_6H_4Br \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ *(S. 597)*. *B.* Bei der Einw. von $AlCl_3$ auf $\alpha.\beta$-Dibrom-β-phenyl-propionylchlorid, neben anderen Verbindungen (KOHLER, HERITAGE, BURNLEY, *Am.* **44**, 70). — Nadeln (aus Aceton). F: 255°.

β-Brom-β-phenyl-acrylsäuren, β-Brom-zimtsäuren $C_9H_7O_2Br = C_6H_5 \cdot CBr : CH \cdot CO_2H$.

a) ***Bei 135° schmelzende Form, trans-β-Brom-zimtsäure, β-Brom-zimtsäure*** $C_9H_7O_2Br = C_6H_5 \cdot CBr : CH \cdot CO_2H$ *(S. 597)*. Zur Konfiguration vgl. STOERMER, HEYMANN, *B.* **46**, 1252; ST., KIRCHNER, *B.* **53**, 1290; vgl. a. WALKER, JAMES, *Soc.* **115**, 1243; v. AUWERS, SCHMELLENKAMP, *B.* **54**, 624. — *B.* Aus cis-β-Brom-zimtsäure in Chloroform bei Gegenwart von Brom im Sonnenlicht oder in Äthylacetat im ultravioletten Licht (ST., H., *B.* **46**, 1261). Trennung von cis-β-Brom-zimtsäure erfolgt durch Neutralisieren mit

Kaliumcarbonat und fraktioniertes Fällen mit Kaliumacetat-Lösung; das Kaliumsalz der trans-β-Brom-zimtsäure scheidet sich zuerst aus (St., H.). — Würfelförmige Krystalle (aus Benzol), Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). F: 135° (St., H.). 100 Tle. Benzol lösen bei 13° 1,6 Tle. Säure (St., H., *B.* **46**, 1255). Dichten und Brechungsindices von Lösungen in Alkohol: Walker, James, *Soc.* **115**, 1246. — Geht im Sonnenlicht in Chloroform-Lösung bei Gegenwart von Brom im Verlauf von 6 Stdn., bei Ultraviolett-Bestrahlung in Eisessig im Verlauf von ca. 35 Tagen zu ca. 40% in cis-β-Brom-zimtsäure über (St., H., *B.* **46**, 1261). — Das Kaliumsalz ist schwer löslich in konz. Kaliumacetat-Lösung (St., H., *B.* **46**, 1255).

β) ***Bei 159—160° schmelzende Form, cis-β-Brom-zimtsäure, Allo-β-brom-zimtsäure*** $C_9H_7O_2Br = C_6H_5 \cdot CBr{:}CH \cdot CO_2H$ *(S. 598)*. Zur Konfiguration vgl. Stoermer, Heymann, *B.* **46**, 1252; St., Kirchner, *B.* **53**, 1290; vgl. a. Walker, James, *Soc.* **115**, 1243; v. Auwers, Schmellenkamp, *B.* **54**, 624. — *B.* Aus trans-β-Brom-zimtsäure bei Bestrahlung mit Sonnenlicht bei Gegenwart von Brom in Chloroform oder bei Ultraviolett-Bestrahlung in Eisessig; in beiden Fällen erfolgt die Umlagerung zu ca. 40% (St., H., *B.* **46**, 1261). Trennung von trans-β-Brom-zimtsäure erfolgt durch Neutralisieren mit Kaliumcarbonat und fraktioniertes Fällen mit Kaliumacetat; das Kaliumsalz der cis-β-Brom-zimtsäure bleibt in Lösung (St., H.). — 100 Tle. Benzol lösen bei 14° 0,86 Tle. Säure (St., H., *B.* **46**, 1255). Dichte und Refraktion einer Lösung in Alkohol: Walker, James, *Soc.* **115**, 1246. — Geht im Sonnenlicht bei Gegenwart von Brom in Chloroform oder bei Ultraviolett-Bestrahlung in Äthylacetat-Lösung teilweise in trans-β-Brom-zimtsäure über; bei Ultraviolett-Bestrahlung in methylalkoholischer Lösung erfolgt Veresterung (St., H., *B.* **46**, 1261). — Das Kaliumsalz ist leicht löslich in Wasser und in gesättigter Kaliumacetat-Lösung (St., H., *B.* **46**, 1256).

d-Bornylester $C_{19}H_{23}O_2Br = C_6H_5 \cdot CBr{:}CH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Aus Phenylpropiolsäure-d-bornylester und Bromwasserstoff in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur (Bayer & Co., D. R. P. 252158; *C.* **1912** II, 1589; *Frdl.* **11**, 945; I. G.-Farbenind., Priv.-Mitt.). Aus cis-β-Brom-zimtsäure durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid in CCl_4 und Umsetzung des entstandenen Chlorids mit d-Borneol in siedendem Benzol (B. & Co.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 76°.

α-Brom-β-phenyl-acrylsäuren, α-Brom-zimtsäuren $C_9H_7O_2Br = C_6H_5 \cdot CH{:}CBr \cdot CO_2H$.

a) ***Bei 130—131° schmelzende Form, trans-α-Brom-zimtsäure, α-Brom-zimtsäure*** $C_9H_7O_2Br = C_6H_5 \cdot CH{:}CBr \cdot CO_2H$ *(S. 599)*. Zur Konfiguration vgl. Stoermer, Heymann, *B.* **46**, 1252; St., Kirchner, *B.* **53**, 1290; vgl. a. Walker, James, *Soc.* **115**, 1243; v. Auwers, Schmellenkamp, *B.* **54**, 624. — *B.* Aus cis-α-Brom-zimtsäure bei 4-stdg. Erhitzen auf 160° (St., H., *B.* **46**, 1258), bei Bestrahlung mit Sonnenlicht bei Gegenwart von Brom in Chloroform (St., H.), bei ultravioletter Bestrahlung einer methylalkoholischen Lösung (zu 71%) (St., H.) oder beim Erwärmen mit Pyridin und Pyridinhydrochlorid auf dem Wasserbad (Pfeiffer, *B.* **43**, 3048). Neben viel Zimtsäure beim Erwärmen von Zimtsäuredibromid mit Pyridin auf dem Wasserbad (Pf., *B.* **43**, 3044; **48**, 1053); als Hauptprodukt beim Erwärmen von Allozimtsäuredibromid mit Pyridin auf dem Wasserbad (Pf., *B.* **48**, 1054). Neben cis-α-Brom-zimtsäure durch Erhitzen von α.α-Dibrom-β-phenyl-propionsäure-amid mit Eisessig und konz. Salzsäure auf 100° und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Kaliumbicarbonat-Lösung (Bougault, *Bl.* [4] **21**, 258). Neben cis-α-Brom-zimtsäure bei der Einw. von Natriumhypobromit auf das Semicarbazon der Phenylbrenztraubensäure (B., *C. r.* **163**, 365; *Bl.* [4] **21**, 249). Zur Trennung von cis-α-Brom-zimtsäure säuert man die Kaliumsalze vorsichtig mit Essigsäure an, wobei nur das saure Kaliumsalz der trans-α-Brom-zimtsäure ausfällt (B., *C. r.* **163**, 364; *Bl.* [4] **21**, 173). — 100 Tle. Benzol lösen bei 20° 5,2 Tle. Säure (St., H., *B.* **46**, 1255). Viscosität einer Lösung in Isoamylacetat: Thole, *Soc.* **101**, 554. Dichten und Brechungsindices von Lösungen in Alkohol: Walker, James, *Soc.* **115**, 1245. — Geht bei ultravioletter Belichtung in Eisessig-Lösung im Lauf von 21 Tagen zu ca. 10% in cis-α-Brom-zimtsäure über (St., H., *B.* **46**, 1258). Wird durch konz. Schwefelsäure nicht angegriffen (St., H., *B.* **46**, 1255). Gibt bei der Nitrierung mit rauchender Salpetersäure bei —10° trans-α-Brom-4-nitro-zimtsäure (Pf., *B.* **47**, 1769). — Das Kaliumsalz ist schwer löslich in kaltem absolutem Alkohol (St., H.). — Anilinsalz $C_6H_7N + C_9H_7O_2Br$. F: 132° (St., H.).

Nicht näher charakterisierte α-Brom-zimtsäure entsteht neben anderen Produkten bei der Einw. von $AlCl_3$ auf α.β-Dibrom-β-phenyl-propionylchlorid (Kohler, Heritage, Burnley, *Am.* **44**, 71).

Methylester $C_{10}H_9O_2Br = C_6H_5 \cdot CH{:}CBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 600)*. *B.* Bei der Einw. von siedendem Pyridin auf die Methylester des Zimtsäuredibromids (neben Zimtsäuremethylester) und des Allozimtsäuredibromids (Pfeiffer, *B.* **48**, 1055).

Äthylester $C_{11}H_{11}O_2Br = C_6H_5 \cdot CH:CBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 600)*. D_4^{25}: 1,3885; n_α^{25}: 1,5769; n_D^{25}: 1,5845 (WALKER, JAMES, *Soc.* **115**, 1247).

Chlorid $C_9H_6OClBr = C_6H_5 \cdot CH:CBr \cdot COCl$ *(S. 600)*. *B.* Aus trans-α-Brom-zimtsäure und Thionylchlorid (STAUDINGER, OTT, *B.* **44**, 1634). — Gibt mit Zink in Essigester eine bei 206° schmelzende Verbindung.

Bromid $C_9H_6OBr_2 = C_6H_5 \cdot CH:CBr \cdot COBr$. *B.* Aus trans-α-Brom-zimtsäure durch Kochen mit Phosphorpentabromid in Benzol (STAUDINGER, OTT, *B.* **44**, 1634). — Kp_{23}: 170°. — Reaktion mit Zink in Essigester: ST., O.

Amid $C_9H_8ONBr = C_6H_5 \cdot CH:CBr \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 600)*. *B.* Aus cis-α-Brom-zimtsäureamid bei Ultraviolett-Bestrahlung in methylalkoholischer Lösung (STOERMER, HEYMANN, *B.* **46**, 1259). — F: 117°. — Geht bei Ultraviolett-Bestrahlung in methylalkoholischer Lösung im Lauf von 10 Tagen zu ca. 24% in cis-α-Brom-zimtsäureamid über.

β) ***Bei 120—121° schmelzende Form, cis-α-Brom-zimtsäure, Allo-α-brom-zimtsäure*** $C_9H_7O_2Br = C_6H_5 \cdot CH:CBr \cdot CO_2H$ *(S. 600)*. Zur Konfiguration vgl. STOERMER, HEYMANN, *B.* **46**, 1252; ST., KIRCHNER, *B.* **53**, 1290; vgl. a. WALKER, JAMES, *Soc.* **115**, 1243; v. AUWERS, SCHMELLENKAMP, *B.* **54**, 624. — *B.* Bei Ultraviolett-Bestrahlung von trans-α-Brom-zimtsäure in Eisessig-Lösung (ST., H., *B.* **46**, 1258). Neben trans-α-Brom-zimtsäure durch Erhitzen von α.α-Dibrom-β-phenyl-propionsäureamid mit Eisessig und Salzsäure auf 100° und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Kaliumbicarbonat-Lösung (BOUGAULT, *Bl.* [4] **21**, 258). Neben trans-α-Brom-zimtsäure bei der Einw. von Natriumhypobromit auf das Semicarbazon der Phenylbrenztraubensäure (B., *C. r.* **163**, 365; *Bl.* [4] **21**, 249). Trennung von trans-α-Brom-zimtsäure durch vorsichtiges Ansäuern der Kaliumsalze mit Essigsäure, wobei sich nur das saure Kaliumsalz der trans-Säure abscheidet: B., *C. r.* **163**, 364; *Bl.* [4] **21**, 173. — Blättchen (aus CCl_4 oder Ligroin). F: 120° (ST., H., *B.* **46**, 1258), 120—121° (PFEIFFER, *B.* **47**, 1769). 100 Tle. Benzol lösen bei 18,5° 6,9 Tle. Säure (ST., H., *B.* **46**, 1255). Viscosität einer Lösung in Isoamylacetat: THOLE, *Soc.* **101**, 554. Dichten und Brechungsindices von Lösungen in Alkohol: WALKER, JAMES, *Soc.* **115**, 1245. — Zur Umlagerung in trans-α-Brom-zimtsäure durch Erhitzen (SUDBOROUGH, THOMPSON, *Soc.* **83**, 686) vgl. ST., H., *B.* **46**, 1258; die Umlagerung erfolgt ferner bei Ultraviolett-Bestrahlung einer methylalkoholischen Lösung (zu 71%) (ST., H.) und beim Erwärmen mit Pyridin und Pyridinhydrochlorid auf dem Wasserbad (PF., *B.* **43**, 3048). Gibt bei der Nitrierung mit rauchender Salpetersäure bei —10° cis-α-Brom-4-nitro-zimtsäure (PF., *B.* **47**, 1770). — Anilinsalz $C_6H_7N + 2C_9H_7O_2Br$. F: 102° (ST., H., *B.* **46**, 1259).

Äthylester $C_{11}H_{11}O_2Br = C_6H_5 \cdot CH:CBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 601)*. D_4^{25}: 1,3713; n_α^{25}: 1,5647; n_D^{25}: 1,5697 (WALKER, JAMES, *Soc.* **115**, 1247).

Amid $C_9H_8ONBr = C_6H_5 \cdot CH:CBr \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus cis-α-Brom-zimtsäure durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid und mit Ammoniak (STOERMER, HEYMANN, *B.* **46**, 1259). Aus dem Amid der trans-α-Brom-zimtsäure bei 10-tägiger Ultraviolett-Bestrahlung in methylalkoholischer Lösung (zu ca. 24%) (ST., H.). — Nadeln (aus Benzol oder Wasser). F: 129°. — Geht bei 10-tägiger Ultraviolett-Bestrahlung in methylalkoholischer Lösung zu ca. 50% in das Amid der trans-α-Brom-zimtsäure über.

α.β-Dibrom-β-phenyl-acrylsäuren, α.β-Dibrom-zimtsäuren $C_9H_6O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CBr:CBr \cdot CO_2H$.

α) ***Bei 135—136° schmelzende Form, trans-α.β-Dibrom-zimtsäure, α.β-Dibrom-zimtsäure*** $C_9H_6O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CBr:CBr \cdot CO_2H$ *(S. 601)*. Zur Konfiguration vgl. STOERMER, HEYMANN, *B.* **46**, 1253; ST., KIRCHNER, *B.* **53**, 1290; vgl. a. WALKER, JAMES, *Soc.* **115**, 1243; v. AUWERS, SCHMELLENKAMP, *B.* **54**, 624. — *B.* Aus cis-α.β-Dibrom-zimtsäure durch mehrstündige Sonnenbestrahlung bei Gegenwart von Brom in Chloroform (zu ca. 15%) oder durch 14-tägige Ultraviolett-Bestrahlung in Eisessig-Lösung (zu ca. 40%) (ST., H., *B.* **46**, 1265). Zur Trennung von der cis-Säure löst man das Säuregemisch in soviel Sodalösung, daß eine 10%ige Lösung entsteht und versetzt mit 10% Kochsalz; das Natriumsalz der trans-Säure fällt aus (ST., H., *B.* **46**, 1264). — Nadeln (aus Wasser), Schuppen (aus Ligroin). F: 135—136° (ST., H.). 100 Tle. Benzol lösen bei 14° 10,06 Tle. (ST., H., *B.* **46**, 1264; ST., Priv.-Mitt.). Dichte und Refraktion einer Lösung in Alkohol: WALKER, JAMES, *Soc.* **115**, 1246. — Geht bei Gegenwart von Brom in Chloroform im Sonnenlicht teilweise in cis-α.β-Dibrom-zimtsäure über (ST., H., *B.* **46**, 1264; vgl. ROSER, HASELHOFF, *A.* **247**, 140). Gibt mit rauchender Salpetersäure bei —10° trans-α.β-Dibrom-4-nitro-zimtsäure (PFEIFFER, *B.* **47**, 1772). — Das Kaliumsalz ist löslich in absol. Alkohol, das Bariumsalz ist löslich in Bariumchlorid-Lösung (ST., H., *B.* **46**, 1255). — Anilinsalz $C_6H_7N + C_9H_6O_2Br_2$. F: 128° (ST., H., *B.* **46**, 1264).

β) Bei 100° schmelzende Form, cis-α.β-Dibrom-zimtsäure, Allo-α.β-dibrom-zimtsäure $C_9H_6O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CBr:CBr \cdot CO_2H$ *(S. 602).* Zur Konfiguration vgl. STOERMER, HEYMANN, *B.* **46**, 1253; ST., KIRCHNER, *B.* **53**, 1290; vgl. a. v. AUWERS, SCHMELLENKAMP, *B.* **54**, 624. — *B.* Neben trans-α.β-Dibrom-zimtsäure aus Phenylpropiolsäure und Brom in Chloroform (ROSER, HASELHOFF, *A.* **247**, 139) oder CS_2 (ST., H., *B.* **46**, 1264); die Ausbeute an cis-α.β-Dibrom-zimtsäure wird verbessert, wenn man die Reaktion im Sonnenlicht vornimmt (ST., H.). Aus trans-α.β-Dibrom-zimtsäure in Gegenwart von Brom in Chloroform im Sonnenlicht (ST., H.). — 100 Tle. Benzol lösen bei 14° 26,9 Tle. (ST., H., *B.* **46**, 1255). — Geht bei Sonnenbestrahlung in Gegenwart von Brom in Chloroform im Lauf einiger Stunden zu ca. 15%, bei Ultraviolett-Bestrahlung in Eisessig-Lösung in 14 Tagen zu ca. 40% in trans-α.β-Dibrom-zimtsäure über (ST., H., *B.* **46**, 1265). Gibt mit rauchender Salpetersäure bei —10° cis-α.β-Dibrom-4-nitro-zimtsäure (PFEIFFER, *B.* **47**, 1772). Liefert beim Umsetzen mit PCl_5 in Äther und Behandeln des entstandenen Chlorids mit Aluminiumchlorid in siedendem Schwefelkohlenstoff 1.2-Dibrom-inden-(1)-on-(3) (ST., H., *B.* **46**, 1266). — Das Kaliumsalz ist leicht löslich in absol. Alkohol, das Bariumsalz ist leicht löslich in Wasser und in Bariumchlorid-Lösung (ST., H., *B.* **46**, 1256). — Anilinsalz $C_6H_7N + C_9H_6O_2Br_2$. F: 126° (ST., H., *B.* **46**, 1265).

γ) Derivate von α.β-Dibrom-zimtsäuren $C_9H_6O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CBr:CBr \cdot CO_2H$, *deren sterische Zugehörigkeit unbekannt ist.*

α.β-Dibrom-zimtsäure-d-bornylester $C_{19}H_{22}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CBr:CBr \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Aus *α.β*-Dibrom-zimtsäurechlorid und d-Borneol in Benzol (BAYER & Co., D. R. P. 252158; *C.* **1912** II, 1589; *Frdl.* **11**, 946; I. G.-Farbenind., Priv.-Mitt.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 65°.

α.β-Dibrom-zimtsäurenitril $C_9H_5NBr_2 = C_6H_5 \cdot CBr:CBr \cdot CN$. *B.* Aus Phenylpropiolsäurenitril und Brom in Chloroform (MANCHOT, *A.* **387**, 293). — Kp_{22}: 122°.

α.β-Dibrom-*β*-[2.6-dichlor-phenyl]-acrylsäure, 2.6-Dichlor-*α.β*-dibrom-zimtsäure $C_9H_4O_2Cl_2Br_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot CBr:CBr \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.6-Dichlor-phenylpropiolsäure und Brom (REICH, *Bl.* [4] **21**, 222). — F: 171—172°.

β-[2-Jod-phenyl]-acrylsäure, 2-Jod-zimtsäure $C_9H_7O_2I = C_6H_4I \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ *(S. 602).* *B.* Durch Erhitzen von 2-Jod-benzaldehyd mit Natriumacetat und Acetanhydrid auf 150° (WEITZENBÖCK, *M.* **34**, 210). Nach DATTA, CHATTERJEE (*Am. Soc.* **41**, 295) entsteht etwas 2-Jod-zimtsäure neben 4-Jod-zimtsäure(?) bei der Einw. von Jod und konz. Salpetersäure auf Zimtsäure in Eisessig. — Krystalle (aus Methanol). F: 216—217° (W.).

Methylester $C_{10}H_9O_2I = C_6H_4I \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Nadeln (aus verd. Methanol). F: 40° (WEITZENBÖCK, *M.* **34**, 204). Siedet unter geringer Zersetzung bei 300—310°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Gibt beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 270—300° und nachfolgender Verseifung Phenanthren und etwas Diphenyldiacrylsäure-(2.2').

Chlorid $C_9H_6OClI = C_6H_4I \cdot CH:CH \cdot COCl$. Nadeln. F: 63—64° (WEITZENBÖCK, *M.* **34**, 211).

Amid $C_9H_8ONI = C_6H_4I \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Wasser), bräunliche Blättchen (aus Methanol). F: 204—205° (WEITZENBÖCK, *M.* **34**, 211). — Gibt mit Natriumhypochlorit-Lösung in siedendem Methanol 2-Jod-styrylcarbamidsäuremethylester (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 156).

β-[4-Jod-phenyl]-acrylsäure, 4-Jod-zimtsäure $C_9H_7O_2I = C_6H_4I \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ *(vgl. S. 602).* *B.* Eine als 4-Jod-zimtsäure bezeichnete Verbindung erhielten DATTA, CHATTERJEE (*Am. Soc.* **41**, 295) in geringer Menge neben etwas 2-Jod-zimtsäure(?) bei der Einw. von Jod und konz. Salpetersäure in Eisessig auf Zimtsäure. — Krystalle (aus Eisessig). F: 225° [1]).

β-Jod-*β*-phenyl-acrylsäuren, *β*-Jod-zimtsäuren $C_9H_7O_2I = C_6H_5 \cdot CI:CH \cdot CO_2H$.

α) Bei 127—128° schmelzende Form, trans-β-Jod-zimtsäure, β-Jod-zimtsäure $C_9H_7O_2I = C_6H_5 \cdot CI:CH \cdot CO_2H$ *(S. 602).* Zur Konfiguration vgl. JAMES, *Soc.* **103**, 1374. — *B.* Zur Bildung aus Phenylpropiolsäure und Jodwasserstoffsäure (MICHAEL, *B.* **34**, 3659) vgl. J., *Soc.* **103**, 1369. Entsteht aus cis-*β*-Jod-zimtsäure im Sonnenlicht (J., *Soc.* **103**, 1375). Zur Trennung von cis-*β*-Jod-zimtsäure behandelt man die Kaliumsalze mit absol. Alkohol, in dem das Salz der trans-Säure schwerer löslich ist als das der cis-Säure

[1]) Vgl. indessen nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] SHOPPEE, *Soc.* **1930**, 979.

(J., *Soc.* **103**, 1370). — F: 127—128° (J.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25° (aus der Leitfähigkeit in Wasser): 4×10^{-4} (J., *Soc.* **103**, 1377). — Verändert sich im Sonnenlicht nicht (J., *Soc.* **103**, 1375). Liefert bei der Einw. von Alkalien Phenylpropiolsäure; Geschwindigkeit der Einw. von 0,1 n-Kalilauge bei 15°: J. Geschwindigkeit der Veresterung mit Methanol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 15°: J., *Soc.* **103**, 1376. — Kaliumsalz. Tafeln. 100 g Alkohol lösen 4 g (J., *Soc.* **103**, 1370). — $Ba(C_9H_6O_2I)_2$. Gelbliche Tafeln. 100 g Wasser lösen bei 15° 1,86 g (J., *Soc.* **103**, 1369).

β) ***Bei 187—188° schmelzende Form, cis-β-Jod-zimtsäure, Allo-β-jod-zimtsäure*** $C_9H_7O_2I = C_6H_5 \cdot CI:CH \cdot CO_2H$ *(S. 603)*. Zur Konfiguration vgl. JAMES, *Soc.* **103**, 1374. — *B.* Entsteht als Hauptprodukt bei der Einw. von Jodwasserstoff auf Phenylpropiolsäure in Benzol, CS_2 oder Chloroform (J., *Soc.* **103**, 1372). Zur Bildung aus Phenylpropiolsäure und konz. Jodwasserstoffsäure (MICHAEL, *B.* **34**, 3659) vgl. J., *Soc.* **103**, 1369. Zur Trennung von trans-β-Jod-zimtsäure behandelt man die Kaliumsalze mit absol. Alkohol, in dem das Salz der cis-Säure leichter löslich ist als das der trans-Säure (J., *Soc.* **103**, 1370). — F: 187—188°; zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (J., *Soc.* **103**, 1375). Zur Dissoziationskonstante vgl. J., *Soc.* **103**, 1377. — Geht im Sonnenlicht langsam in trans-β-Jod-zimtsäure über (J., *Soc.* **103**, 1375). Gibt bei der Einw. von Alkalien Phenylpropiolsäure; Geschwindigkeit der Einw. von 0,1 n-Kalilauge bei 15°: J., *Soc.* **103**, 1376. Geschwindigkeit der Veresterung mit Methanol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 15°: J., *Soc.* **103**, 1376. — Kaliumsalz. Tafeln. 100 g Alkohol lösen 18 g (J., *Soc.* **103**, 1370). — $Ba(C_9H_6O_2I)_2 + 4H_2O$. Krystallpulver. Wird bei 95—100° wasserfrei (J., *Soc.* **103**, 1369). 100 g Wasser lösen bei 15° 6,3 g wasserfreies Salz.

γ) ***Derivate von β-Jod-zimtsäuren*** $C_9H_7O_2I = C_6H_5 \cdot CI:CH \cdot CO_2H$, ***deren sterische Zugehörigkeit unbekannt ist.***

β-Jod-zimtsäure-[2-methoxy-phenylester] $C_{16}H_{13}O_3I = C_6H_5 \cdot CI:CH \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus β-Jod-zimtsäure durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid in CCl_4 und Umsetzung des entstandenen Chlorids mit Guajacol in CCl_4 (BAYER & Co., D. R. P. 246165; *C.* **1912** I, 1646; *Frdl.* **11**, 909). — Schwach gelbliche Krystalle. F: 131°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin und CCl_4, löslich in Alkohol, Benzol und warmem Äther, leicht löslich in Aceton und Chloroform.

β-Jod-zimtsäureamid $C_9H_8ONI = C_6H_5 \cdot CI:CH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Phenylpropiolsäureamid und Jodwasserstoff in Eisessig (BAYER & Co., D. R. P. 246165; *C.* **1912** I, 1646; *Frdl.* **11**, 909). — Nadeln (aus Essigester + Ligroin). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Wasser.

α-Jod-β-phenyl-acrylsäuren, α-Jod-zimtsäuren $C_9H_7O_2I = C_6H_5 \cdot CH:CI \cdot CO_2H$.

α) ***Bei 162—163° schmelzende Form, trans-α-Jod-zimtsäure, α-Jod-zimtsäure*** $C_9H_7O_2I = C_6H_5 \cdot CH:CI \cdot CO_2H$ *(S. 603)*. Zur Konstitution und Konfiguration vgl. JAMES, *Soc.* **103**, 1370; BOUGAULT, *C. r.* **163**, 364; *Bl.* [4] **21**, 246; STOERMER, KIRCHNER, *B.* **53**, 1291. — *B.* [Aus dem Pyridinsalz .... (ORTOLEVA, *G.* **29** I, 506)]; J.; B., *Bl.* [4] **21**, 250; ST., K., *B.* **53**, 1296). Das von ORTOLEVA beschriebene Pyridinsalz entsteht auch bei der Einw. von Pyridin auf β-Chlor-α-jod-β-phenyl-propionsäure in Alkohol (J., *Soc.* **103**, 1373). Neben α-Jod-zimtsäure (F: 110—111°) und anderen Verbindungen bei der Einw. von Jod in alkal. Lösung auf das Semicarbazon der Phenylbrenztraubensäure (B., *C. r.* **163**, 364; *Bl.* [4] **21**, 247; ST., K.). Aus α-Jod-zimtsäure (F: 110—111°) beim Erhitzen mit Pyridin oder besser mit verd. Salzsäure und Essigsäure auf 100° (B., *C. r.* **163**, 365; *Bl.* [4] **21**, 249). Trennung von α-Jod-zimtsäure (F: 110—111°) durch Ansäuern der Kaliumsalze mit Essigsäure: B., *C. r.* **163**, 364; *Bl.* [4] **21**, 174; ST., K. — Nadeln oder Blättchen (aus Benzol). F: 162—163° (ST., K.), 162° (J., *Soc.* **103**, 1371), 160—162° (B., *C. r.* **163**, 365; *Bl.* [4] **21**, 248). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther (B.), sehr wenig in Wasser (J., *Soc.* **103**, 1376). — Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25° (aus der Leitfähigkeit in Wasser): 5×10^{-4} (J., *Soc.* **103**, 1377). — Oxydiert sich in Lösung an der Luft unter Abscheidung von Jod (B.). Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Alkohol Zimtsäure und cis-Zimtsäure (?), bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure nur Zimtsäure (B.). Liefert bei der Einw. von Alkalilaugen Phenylpropiolsäure; Geschwindigkeit der Einw. von 0,1 n-Kalilauge bei 15°: J., *Soc.* **103**, 1376. Gibt beim Erhitzen mit Sodalösung auf 100° Phenylbrenztraubensäure (B.). Beim Destillieren des Pyridinsalzes mit 2%iger Natronlauge entsteht Acetophenon (O.; J., *Soc.* **103**, 1374). Geschwindigkeit der Veresterung mit Methanol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 15°: J., *Soc.* **103**, 1376. — Das Anilinsalz $C_6H_7N + C_9H_7O_2I$ schmilzt bei 108° (J., *Soc.* **103**, 1371).

Methylester $C_{10}H_9O_2I = C_6H_5 \cdot CH:CI \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz und Methyljodid (STOERMER, KIRCHNER, *B.* **53**, 1296). — $Kp_{0,25}$: 132—133° (korr.) (ST., K.). $D_4^{20,5}$: 1,6679; $n_\alpha^{20,5}$: 1,6243; $n_D^{20,5}$: 1,633; $n_\beta^{20,5}$: 1,6578 (v. AUWERS, SCHMELLENKAMP, *B.* **54**, 626).

β) Bei 130° unter Zersetzung schmelzende α-Jod-zimtsäure $C_9H_7O_2I$ = $C_6H_5 \cdot CH:CI \cdot CO_2H$. Ist nach JAMES (*Soc.* **103**, 1374) ein Derivat der cis-Zimtsäure. — *B.* Aus der bei 141° schmelzenden *α.β*-Dioxy-*β*-phenyl-propionsäure durch Einw. von konz. Jodwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur (JAMES, *Soc.* **103**, 1373). — Krystalle (aus Benzol). F: 130° (Zers.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25° (aus der Leitfähigkeit in Wasser): $5{,}8 \times 10^{-3}$ (J.). — Gibt bei der Einw. von Alkalilaugen Phenylacetylen. — Das Anilinsalz $C_6H_7N + 2C_9H_7O_2I$ zersetzt sich oberhalb 120°.

γ) Bei 110—111° schmelzende α-Jod-zimtsäure $C_9H_7O_2I = C_6H_5 \cdot CH:CI \cdot CO_2H$. Ist nach STOERMER, KIRCHNER (*B.* **53**, 1291) ein Derivat der cis-Zimtsäure. — *B.* Neben trans-α-Jod-zimtsäure und anderen Verbindungen bei der Einw. von Jod in alkal. Lösung auf das Semicarbazon der Phenylbrenztraubensäure (BOUGAULT, *C. r.* **163**, 364; *Bl.* [4] **21**, 247; ST., K., *B.* **53**, 1296). Trennung von trans-α-Jod-zimtsäure durch Ansäuern der Kaliumsalze mit Essigsäure: B., *C. r.* **163**, 364; *Bl.* [4] **21**, 174; ST., K. — Gelbe Krystalle (aus Gasolin). F: 110—111° (ST., K.), 108—110° (B.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther, unlöslich in Wasser (B.). — Oxydiert sich in Lösung an der Luft unter Abscheidung von Jod (B.). Geht beim Erhitzen mit Pyridin oder mit verd. Salzsäure und Essigsäure in geschlossenem Rohr auf 100° in trans-α-Jod-zimtsäure über (B.). Gibt beim Erhitzen mit Sodalösung im Einschlußrohr auf 100° Phenylbrenztraubensäure (B.).

Methylester $C_{10}H_9O_2I = C_6H_5 \cdot CH:CI \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Behandlung des Silbersalzes mit Methyljodid (STOERMER, KIRCHNER, *B.* **53**, 1296). — $Kp_{0,4}$: 114—115° (korr.).

α.β-**Dijod-β-phenyl-acrylsäure, *α.β*-Dijod-zimtsäure** $C_9H_6O_2I_2 = C_6H_5 \cdot CI:CI \cdot CO_2H$ *(S. 603)*. Ist nach STOERMER, HEYMANN (*B.* **46**, 1254, 1266) wahrscheinlich trans-*α.β*-Dijod-zimtsäure. — F: 171°. Zersetzt sich in Lösung im ultravioletten Licht unter Jodabscheidung. Liefert mit konz. Schwefelsäure kein Indon.

Äthylester $C_{11}H_{10}O_2I_2 = C_6H_5 \cdot CI:CI \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenylpropiolsäureäthylester und Jod in Eisessig bei 70—80° (BAYER & Co., D. R. P. 246165; *C.* **1912** I, 1646; *Frdl.* **11**, 909). — Krystalle (aus Alkohol). F: 63°. Leicht löslich in Äther, schwer in Wasser.

Chlorid $C_9H_5OCII_2 = C_6H_5 \cdot CI:CI \cdot COCl$. *B.* Aus *α.β*-Dijod-zimtsäure durch Einw. von Phosphorpentachlorid in Chloroform (BAYER & Co., D. R. P. 246165; *C.* **1912** I, 1646; *Frdl.* **11**, 909). — Krystallinisch.

Amid $C_9H_7ONI_2 = C_6H_5 \cdot CI:CI \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus *α.β*-Dijod-zimtsäurechlorid und wäßr. Ammoniak (BAYER & Co., D. R. P. 246165; *C.* **1912** I, 1646; *Frdl.* **11**, 909). — Krystalle (aus Eisessig). Zersetzt sich bei raschem Erhitzen gegen 200°.

Ureid, [*α.β*-Dijod-cinnamoyl]-harnstoff $C_{10}H_8O_2N_2I_2 = C_6H_5 \cdot CI:CI \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus *α.β*-Dijod-zimtsäurechlorid und 2,5 Mol Harnstoff bei Wasserbadtemperatur (BAYER & Co., D. R. P. 246165; *C.* **1912** I, 1646; *Frdl.* **11**, 909). — Schmilzt gegen 185—186° unter Zersetzung.

N-[*α.β*-Dijod-cinnamoyl]-glycin-äthylester $C_{13}H_{13}O_3NI_2 = C_6H_5 \cdot CI:CI \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus *α.β*-Dijod-zimtsäurechlorid und 2,5 Mol Glycinäthylester in Chloroform (BAYER & Co., D. R. P. 246165; *C.* **1912** I, 1646; *Frdl.* **11**, 909). — Nadeln (aus Alkohol). F: 149—150° (nach vorheriger Braunfärbung). Löslich in Chloroform, schwer löslich in Äther und Wasser.

β-**[2-Nitro-phenyl]-acrylsäuren, 2-Nitro-zimtsäuren** $C_9H_7O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$.

α) Bei 240° schmelzende Form, trans-2-Nitro-zimtsäure, 2-Nitro-zimtsäure $C_9H_7O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ *(S. 604)*. Zur Konfiguration vgl. STOERMER, HEYMANN, *B.* **45**, 3100. — *B.* Aus cis-2-Nitro-zimtsäure bei Gegenwart von Brom in Chloroform im Sonnenlicht (ST., H., *B.* **45**, 3102). Aus 2-Nitro-benzaldehyd und Malonsäure in Gegenwart von Alanin in wenig Wasser bei 100° (DAKIN, *J. biol. Chem.* **7**, 54). — *Darst.* Man erhitzt 10 g 2-Nitro-benzaldehyd mit 13 cm³ Essigsäureanhydrid und 10 g geschmolzenem Kaliumacetat ca. 15 Minuten auf 130—140°, kocht mit Sodalösung, filtriert vom ausgeschiedenen Harz ab und säuert das Filtrat mit Salzsäure an; Ausbeute ca. 67% der Theorie (GABRIEL, *B.* **49**, 1608; vgl. H. MEYER, BEER, *M.* **34**, 651, 652). — Löslich in Benzol bei 18° zu 0,03% (ST., H., *B.* **45**, 3101). Absorptionsspektrum der Lösung in Alkohol: PURVIS, *Soc.* **107**, 971. — Geht bei Ultraviolett-Bestrahlung in wäßr. Pyridin im Lauf von 10 Tagen zu ca. 22% in cis-2-Nitro-zimtsäure über (ST., H.). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure in Gegenwart von Natriumacetat trans-2-Amino-zimtsäure und o-Azoxy-zimtsäure (HELLER, *B.* **48**, 1918). Gibt bei 240-stdg. Kochen mit 3 Mol Hydroxylamin in Alkohol 2-Nitro-*β*-amino-hydrozimtsäure (POSNER, *A.* **389**, 38). — Löst sich in warmer konz. Schwefel-

säure mit dunkelblauer Farbe (St., H.). — $NH_4C_9H_6O_4N$. Gelb, amorph (Mc Master, Wright, *Am. Soc.* 40, 686). Unlöslich in Essigester und Benzol, schwer löslich in Aceton, leicht in den übrigen Lösungsmitteln. An trockner Luft beständig.

Methylester $C_{10}H_9O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 605)*. Kp_{15}: 187—189° (Weerman, *A.* 401, 9).

Äthylester $C_{11}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 605)*. Ist monotrop dimorph (Schaum, Schaeling, Klausing, *A.* 411, 193). Absorptionsspektrum in Lösung: Baly, Tuck, Marsden, *Soc.* 97, 578. — Gibt mit 3 Mol Hydroxylamin in absol. Alkohol in der Kälte 2-Nitro-β-hydroxylamino-hydrozimtsäure-hydroxylamid, bei 10-stdg. Kochen 2-Nitro-β-amino-hydrozimtsäure (Posner, *A.* 389, 39).

4-Nitro-benzylester $C_{16}H_{12}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 2-nitro-zimtsaurem Natrium und 4-Nitro-benzylbromid in verd. Alkohol (Lyons, Reid, *Am. Soc.* 39, 1739). — Krystalle (aus Alkohol). F: 132°.

Amid $C_9H_8O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 605)*. *B.* Aus 2-Nitro-zimtsäure-methylester und alkoh. Ammoniak bei Zimmertemperatur (Weerman, *A.* 401, 9).

Chloramid $C_9H_7O_3N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NHCl$. *B.* Durch Schütteln einer Lösung von 2-Nitro-zimtsäureamid in Amylalkohol mit Natriumhypochlorit-Lösung (Weerman, *A.* 401, 12). — Nadeln (aus Eisessig). F: 142° (Zers.). Unlöslich in Äther, Ligroin und Chloroform. — Gibt beim Erwärmen mit Barytwasser das Bariumsalz der 2-Nitro-styryl-carbamidsäure (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 156); durch Einw. von Natronlauge entsteht eine Lösung von 2-nitro-styrylcarbamidsaurem Natrium, die bei längerem Kochen 2-Nitro-phenyl-acetaldehyd liefert.

β) ***Bei 143° bezw. 146—147° schmelzende Form, cis-2-Nitro-zimtsäure, Allo-2-nitro-zimtsäure*** $C_9H_7O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. Zur Konfiguration vgl. Stoermer, Heymann, *B.* 45, 3101. — *B.* Aus trans-2-Nitro-zimtsäure bei 10-tägiger Ultraviolett-Bestrahlung einer Lösung in wäßr. Pyridin; Ausbeute ca. 22% (St., H., *B.* 45, 3102). Neben cis-4-Nitro-zimtsäure beim Nitrieren von cis-Zimtsäure mit stickoxydfreier rauchender Salpetersäure bei 0—5° (Wollring, *B.* 47, 114). — Gelbliche Krystalle (aus Benzol oder Chloroform). F: 143° (St., H.), 146—147° (W.). Löst sich in Benzol bei 18° zu 0,7%; leicht löslich in Alkohol und heißem Benzol, schwer in kaltem Chloroform (St., H.). — Geht bei Gegenwart von Brom in Chloroform im Sonnenlicht in trans-2-Nitro-zimtsäure über (St., H.). Liefert bei der Reduktion mit Ferrosulfat und Bariumhydroxyd in verd. Ammoniak cis-2-Amino-zimtsäure, die sehr leicht in 2-Oxy-chinolin übergeht (St., H.; vgl. W.). — Löst sich in warmer konz. Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe (St., H.).

β-[3-Nitro-phenyl]-acrylsäuren, 3-Nitro-zimtsäuren $C_9H_7O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$.

a) ***Bei ca. 200° schmelzende 3-Nitro-zimtsäure*** $C_9H_7O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ *(S. 605)*. *B.* Aus 3-Nitro-benzaldehyd und Malonsäure in Gegenwart von Glykokoll in wenig Wasser bei 100° (Dakin, *J. biol. Chem.* 7, 54). — *Darst.* aus 3-Nitro-benzaldehyd, Acetanhydrid und Natriumacetat: Organic Syntheses 5 [New York 1925], S. 83. — Absorptionsspektrum in Alkohol: Purvis, *Soc.* 107, 971. — Geht, in wäßrig-alkoholischem Ammoniak gelöst, bei 100-stdg. Ultraviolett-Bestrahlung zu ca. 22% in 3-Nitro-zimtsäure vom Schmelzpunkt 158° über (Wollring, *B.* 47, 112). Addiert Brom unter Bildung der α.β-Dibrom-3-nitro-hydrozimtsäure vom Schmelzpunkt 175° (W., *B.* 47, 109; Reich, Koehler, *B.* 46, 3732). Liefert mit 3 Mol Hydroxylamin bei kurzem Kochen in Methanol das Hydroxylaminsalz (s. u.), bei 10-stdg. Kochen in Alkohol 3-Nitro-β-amino-hydrozimtsäure (Posner, *A.* 389, 40). — $NH_4C_9H_6O_4N$. Amorph (McMaster, Wright, *Am. Soc.* 40, 687). Löslich in Essigsäure, schwer löslich in Wasser und Aceton, unlöslich in Alkohol und Benzol. Zersetzt sich langsam bei 50°, rascher bei 100°. — $NH_2 \cdot OH + C_9H_7O_4N$. Gelbliche Krystalle. F: 150° (Zers.) (Po., *A.* 389, 40). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Äthylester $C_{11}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 606)*. Absorptionsspektrum in Lösung: Baly, Tuck, Marsden, *Soc.* 97, 578. — Gibt mit 5 Mol Hydroxylamin in Alkohol + Äther in der Kälte 3-Nitro-β-hydroxylamino-hydrozimtsäure-hydroxylamid, mit 3 Mol Hydroxylamin in siedendem Alkohol 3-Nitro-β-amino-hydrozimtsäure (Posner, *A.* 389, 41).

4-Nitro-benzylester $C_{16}H_{12}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 3-nitro-zimtsaurem Natrium und 4-Nitro-benzylbromid in verd. Alkohol (Lyons, Reid, *Am. Soc.* 39, 1739). — Krystalle (aus Alkohol). F: 173,5—174°.

Amid $C_9H_8O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man erwärmt 3-Nitro-zimtsäure mit Phosphorpentachlorid und behandelt das entstandene Chlorid in Benzol mit Ammoniak

(WEERMAN, *A.* **401**, 15). — Blättchen (aus Methanol). F: 195—196°. Löslich in Alkohol, Eisessig und heißem Wasser, unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin. — Gibt mit Natriumhypochlorit-Lösung in Amylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur 3-Nitro-zimtsäurechloramid, in siedendem Methanol 3-Nitro-styrylcarbamidsäuremethylester (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 157).

Chloramid $C_9H_7O_3N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NHCl$. *B.* Durch Schütteln von 3-Nitro-zimtsäureamid in Amylalkohol mit Natriumhypochlorit-Lösung (WEERMAN, *A.* **401**, 17). — Krystalle (aus Eisessig). F: 178° (Zers.). — Gibt mit Barytwasser das Bariumsalz der 3-Nitro-styrylcarbamidsäure (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 156).

β) ***Bei 158° schmelzende 3-Nitro-zimtsäure*** $C_9H_7O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. Wird von WOLLRING (*B.* **47**, 112) als Allo-3-nitro-zimtsäure bezeichnet. — *B.* Bei Ultraviolett-Bestrahlung einer Lösung von 3-Nitro-zimtsäure (F: 200°) in wäßrig-alkoholischem Ammoniak; Ausbeute ca. 22% (W.). — Nadeln. F: 158°. — Geht bei Gegenwart von Brom in Chloroform im Licht in 3-Nitro-zimtsäure (F: 200°) über. Gibt bei der Reduktion mit Ferrosulfat, Barytlauge und Ammoniak 3-Amino-zimtsäure (F: 193°). Liefert mit flüssigem Brom *α.β*-Dibrom-3-nitro-hydrozimtsäure vom Schmelzpunkt 121°. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung erhält man neben einem öligen, durch alkoh. Kalilauge leicht verseifbaren Äthylester beträchtliche Mengen des Äthylesters der bei 200° schmelzenden 3-Nitro-zimtsäure.

***β*-[4-Nitro-phenyl]-acrylsäuren, 4-Nitro-zimtsäuren** $C_9H_7O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$.

α) ***Bei 286° schmelzende Form, trans-4-Nitro-zimtsäure, 4-Nitro-zimtsäure*** $C_9H_7O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ *(S. 606)*. Zur Konfiguration vgl. PFEIFFER, HAEFELIN, *B.* **55**, 1771; vgl. a. WOLLRING, *B.* **47**, 112. — *B.* Aus cis-4-Nitro-zimtsäure durch Belichtung, besonders in Gegenwart von Brom (W., *B.* **47**, 114). Aus 4-Nitro-benzaldehyd und Malonsäure in Gegenwart von Alanin in wenig Wasser bei 100° (DAKIN, *J. biol. Chem.* **7**, 54). — F: 286° (Pf., H.). Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, *Soc.* **107**, 971. — Wird bei Ultraviolett-Bestrahlung in verschiedenen Lösungsmitteln teilweise verharzt und nur in sehr geringem Umfang in cis-4-Nitro-zimtsäure umgewandelt (W., *B.* **47**, 112). Liefert mit 3 Mol Hydroxylamin in Alkohol bei 240-stdg. Kochen 4-Nitro-*β*-amino-hydrozimtsäure und 4-Nitro-acetophenonoxim (POSNER, *A.* **389**, 42). — $NH_4C_9H_8O_4N$. Gelbes Pulver (MCMASTER, WRIGHT, *Am. Soc.* **40**, 687). Leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in Wasser, unlöslich in Äther und Benzol. Wird durch Wasser sehr langsam hydrolysiert.

Äthylester $C_{11}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 607)*. Absorptionsspektrum in Lösung: BALY, TUCK, MARSDEN, *Soc.* **97**, 578. — Gibt mit Chlor in Eisessig ein öliges Produkt, das beim Verseifen mit Essigsäure und Schwefelsäure *α.β*-Dichlor-4-nitro-hydrozimtsäure und trans-*α*-Chlor-4-nitro-zimtsäure, beim Erwärmen mit Pyridin trans-*α*-Chlor-4-nitro-zimtsäureäthylester liefert (PFEIFFER, *B.* **47**, 1594, 1760, 1762). Gibt mit überschüssigem Hydroxylamin in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur 4-Nitro-*β*-hydroxylamino-hydrozimtsäure-hydroxylamid, bei Siedetemperatur 4-Nitro-*β*-amino-hydrozimtsäure (POSNER, *A.* **389**, 43).

4-Nitro-benzylester $C_{16}H_{13}O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 4-nitro-zimtsaurem Natrium und 4-Nitro-benzylbromid in verd. Alkohol (LYONS, REID, *Am. Soc.* **39**, 1739). — Krystalle (aus Alkohol). F: 186,5°.

Amid $C_9H_8O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH_2$. Die im *Hptw. (S. 607)* gebrachten Angaben von CHIOZZA (*A. ch.* [3] **39**, 214; *J.* **1853**, 433) sind unrichtig (WEERMAN, *A.* **401**, 18). — *B.* Man erwärmt 4-Nitro-zimtsäure mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid und behandelt das erhaltene Chlorid in Benzol mit Ammoniak (W.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 217°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser, Äther und Benzol. — Gibt mit Natriumhypochlorit-Lösung in Amylalkohol in der Kälte 4-Nitro-zimtsäurechloramid, in siedendem Methanol 4-Nitro-styrylcarbamidsäuremethylester (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 157).

Chloramid $C_9H_7O_3N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NHCl$. *B.* Durch Schütteln von 4-Nitro-zimtsäureamid in Amylalkohol mit Natriumhypochlorit-Lösung (WEERMAN, *A.* **401**, 19). — Nadeln (aus Eisessig). F: 169° (Zers.). — Gibt mit Barytwasser das Bariumsalz der 4-Nitro-styrylcarbamidsäure (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 157).

β) ***Bei 143° schmelzende Form, cis-4-Nitro-zimtsäure, Allo-4-nitro-zimtsäure*** $C_9H_7O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. Zur Konfiguration vgl. PFEIFFER, HAEFELIN, *B.* **55**, 1771; vgl. a. WOLLRING, *B.* **47**, 114. — *B.* Neben cis-2-Nitro-zimtsäure beim Nitrieren von cis-Zimtsäure mit stickoxydfreier rauchender Salpetersäure bei 0—5° (W.). In sehr

geringer Menge bei Ultraviolett-Bestrahlung von trans-4-Nitro-zimtsäure in Lösung (W.). — Gelbe Krystalle (aus Toluol und Chloroform). F: 143° (W.). Leicht löslich in Benzol und Alkohol (W.). — Geht bei Belichtung, besonders bei Gegenwart von Brom, in trans-4-Nitro-zimtsäure über (W.).

β-Chlor-3-nitro-zimtsäuremethylester $C_{10}H_8O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CCl:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine methylalkoholische Lösung von 3-Nitro-phenylpropiolsäure (REICH, *C.* **1918** II, 22). — Krystalle (aus Petroläther). F: 113—114°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

α-Chlor-β-[4-nitro-phenyl]-acrylsäuren, α-Chlor-4-nitro-zimtsäuren $C_9H_6O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CCl \cdot CO_2H$.

α) Bei 220—221° schmelzende Form, trans-α-Chlor-4-nitro-zimtsäure, α-Chlor-4-nitro-zimtsäure $C_9H_6O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CCl \cdot CO_2H$ *(S. 607)*. Zur Konfiguration vgl. PFEIFFER, *B.* 47, 1755. — *B.* Durch Nitrierung von trans-α-Chlor-zimtsäure mit rauchender Salpetersäure bei —10° bis —5° (PF., *B.* 47, 1759). Neben α.β-Dichlor-4-nitro-hydrozimtsäure durch Einw. von Chlor auf trans-4-Nitro-zimtsäureäthylester in Eisessig und Verseifen des Reaktionsproduktes mit Essigsäure-Schwefelsäure-Gemisch (PF., *B.* 47, 1760). Durch Erwärmen von α.β-Dichlor-4-nitro-hydrozimtsäure mit Pyridin (PF., *B.* 47, 1761). Aus cis-α-Chlor-4-nitro-zimtsäure beim Erwärmen mit Pyridin und Pyridinhydrochlorid auf dem Wasserbad (PF., *B.* 47, 1765). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 220—221°. Löslich in Äther und Aceton. — Gibt bei der Reduktion mit Ferrosulfat und Ammoniak trans-α-Chlor-4-amino-zimtsäure.

Methylester $C_{10}H_8O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CCl \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus trans-α-Chlor-4-nitro-zimtsäure und Methanol durch Einleiten von Chlorwasserstoff bei Wasserbadtemperatur (PFEIFFER, *B.* 47, 1761). — Gelbliche Nadeln (aus Methanol). F: 139—140°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol und Äther.

Äthylester $C_{11}H_{10}O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus trans-α-Chlor-4-nitro-zimtsäure und alkoh. Schwefelsäure (PFEIFFER, *B.* 47, 1761). Aus α.β-Dichlor-4-nitro-hydrozimtsäureäthylester durch Erwärmen mit Pyridin auf dem Wasserbad (PF., *B.* 47, 1762). Aus cis-α-Chlor-4-nitro-zimtsäureäthylester im Sonnenlicht (PF., *B.* 47, 1766). — Fast farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 113°. Leicht löslich in Äther, Aceton und Benzol, schwerer in Ligroin.

β) Bei 153—154° schmelzende Form, cis-α-Chlor-4-nitro-zimtsäure, Allo-α-chlor-4-nitro-zimtsäure $C_9H_6O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CCl \cdot CO_2H$. Zur Konfiguration vgl. PFEIFFER, *B.* 47, 1756. — *B.* Aus cis-α-Chlor-zimtsäure durch Einw. von rauchender Salpetersäure bei —10° (PF., *B.* 47, 1765). — Fast farblose, asbestartige Nadeln (aus Benzol). F: 153—154°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, heißem Benzol und heißem Wasser. — Geht beim Erwärmen mit Pyridin und Pyridinhydrochlorid in trans-α-Chlor-4-nitro-zimtsäure über. Gibt bei der Reduktion mit Ferrosulfat und Ammoniak cis-α-Chlor-4-amino-zimtsäure. — $KC_9H_5O_4NCl$ (bei 100°). Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Methylester $C_{10}H_8O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CCl \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Gelbliche Nadeln (aus Methanol). F: 81—82° (PFEIFFER, *B.* 47, 1766). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Äthylester $C_{11}H_{10}O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Schwach gelbliche Blättchen oder Tafeln (aus Alkohol). F: 67—68°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Geht im Sonnenlicht in trans-α-Chlor-4-nitro-zimtsäureäthylester über.

β-Brom-β-[3-nitro-phenyl]-acrylsäuren, β-Brom-3-nitro-zimtsäuren $C_9H_6O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CBr:CH \cdot CO_2H$.

α) Bei 132° schmelzende Form, trans-β-Brom-3-nitro-zimtsäure, β-Brom-3-nitro-zimtsäure $C_9H_6O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CBr:CH \cdot CO_2H$. Zur Konfiguration vgl. REICH, *C.* **1918** II, 21. — *B.* Neben überwiegenden Mengen cis-β-Brom-3-nitro-zimtsäure durch Einw. von konz. Bromwasserstoffsäure auf 3-Nitro-phenylpropiolsäure; man trennt von der cis-Säure durch Kochen des Reaktionsproduktes mit Wasser und Bariumcarbonat, Filtrieren, Eindampfen bis zur beginnenden Krystallisation und Abkühlen, wobei sich das Bariumsalz der cis-Säure ausscheidet (R.). In fast quantitativer Ausbeute bei mehrtägiger Belichtung einer alkoh. Lösung der cis-Säure mit Sonnenlicht (R.). — Nadeln (aus Wasser). F: 132°. Ist leichter löslich als die cis-Säure. — Gibt mit Bromdampf oder mit Brom in Chloroform α.β.β-Tribrom-3-nitro-hydrozimtsäure. — **Bariumsalz.** Körnige Krystalle.

Methylester $C_{10}H_8O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CBr:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Körnige Krystalle (aus Petroläther). F: 75—76° (REICH, *C.* **1918** II, 22).

β) Bei 184° schmelzende Form, cis-β-Brom-3-nitro-zimtsäure, Allo-β-brom-3-nitro-zimtsäure $C_9H_6O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CBr{:}CH \cdot CO_2H$. Zur Konfiguration vgl. REICH, *C.* **1918** II, 21. — *B.* Aus 3-Nitro-phenylpropiolsäure durch Einw. von konz. Bromwasserstoffsäure in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Erhitzen mit konz. Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbad (R., KOEHLER, *B.* **46**, 3735; R.), neben geringen Mengen trans-β-Brom-3-nitro-zimtsäure (R.). — Nadeln (aus Wasser). F: 184° (R.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, löslich in heißem Wasser, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Ligroin (R.). — Geht in alkoh. Lösung im Sonnenlicht fast vollständig in trans-β-Brom-3-nitro-zimtsäure über (R.). Reagiert nicht mit Brom in Chloroform; gibt mit Bromdampf *a.β.β*-Tribrom-3-nitro-hydrozimtsäure (R.). Wird durch alkoh. Kalilauge leicht wieder in 3-Nitro-phenylpropiolsäure übergeführt (R., K.; R.).

Methylester $C_{10}H_8O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CBr{:}CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Nadeln (aus Ligroin). F: 100—101° (REICH, *C.* **1918** II, 22).

α-Brom-β-[3-nitro-phenyl]-acrylsäuren, α-Brom-3-nitro-zimtsäuren $C_9H_6O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CBr \cdot CO_2H$.

α) Bei 217° schmelzende Form, trans-α-Brom-3-nitro-zimtsäure, α-Brom-3-nitro-zimtsäure $C_9H_6O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CBr \cdot CO_2H$ *(S. 608)*. Zur Konfiguration vgl. REICH, *C.* **1918** II, 21. — *B.* Neben überwiegenden Mengen cis-α-Brom-3-nitro-zimtsäure bei der Einw. von siedender alkoh. Kalilauge auf *a.β*-Dibrom-3-nitro-hydrozimtsäure (F: 172° bis 175°) (R., KOEHLER, *B.* **46**, 3733; R.; vgl. WOLLRING, *B.* **47**, 109). Neben ω-Brom-3-nitro-styrol beim Erhitzen von *a.β*-dibrom-3-nitro-hydrozimtsaurem Natrium auf 200° (W., *B.* **47**, 111). Aus cis-α-Brom-3-nitro-zimtsäure durch Einw. von Sonnenlicht (R., K., *B.* **46**, 3735; R.), durch Erhitzen auf 180—190° (R.), durch Sublimation im Vakuum (W., *B.* **47**, 110; R.), durch Einw. von Brom oder Chlor in Chloroform (R., K.; R.) oder durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure oder konz. Salzsäure (R.). Man trennt von der cis-Säure durch Umkrystallisieren aus Benzol, in dem die cis-Säure leichter löslich ist (R., K.; R.). — Nadeln. F: 217° (R., K.; R.), 218° (W.). Löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, schwer löslich in Äther, Methanol, heißem Benzol und heißem Wasser, unlöslich in Chloroform, CS_2 und Ligroin (R.). — Gibt bei der Reduktion mit Ferrosulfat in schwach alkalischer Lösung 3-Amino-phenylpropiolsäure (R.). Die freie Säure wird durch Bromdampf oder durch Brom in Eisessig nicht verändert; durch Einw. von Bromdampf auf das wasserfreie Natriumsalz erhält man das Natriumsalz der *a.a.β*-Tribrom-3-nitro-hydrozimtsäure (R.). Wird durch kalte Natronlauge nicht verändert (W.); gibt beim Erhitzen mit 10%iger alkoholischer Kalilauge 3-Nitro-phenylpropiolsäure und 3-Nitro-phenylacetylen (R., K., *B.* **46**, 3736). — $NaC_9H_5O_4NBr$. Krystallisiert nach WOLLRING (*B.* **47**, 110) mit 2, nach REICH (*C.* **1918** II, 22) mit $2^1/_2 H_2O$. Schwer löslich in Natronlauge; beständig gegen siedendes Wasser (W.). — Bariumsalz. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (W.).

Methylester $C_{10}H_8O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Nadeln (aus Ligroin). F: 104° (REICH, KOEHLER, *B.* **46**, 3734; R., *C.* **1918** II, 22). Geruchlos (R.). — Gibt mit Bromdampf *a.a.β*-Tribrom-3-nitro-hydrozimtsäuremethylester (R.; vgl. a. R., K.).

Äthylester $C_{11}H_{10}O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 74° (WOLLRING, *B.* **47**, 110). Im Vakuum unzersetzt destillierbar.

β) Bei 116° schmelzende Form, cis-α-Brom-3-nitro-zimtsäure, Allo-α-brom-3-nitro-zimtsäure $C_9H_6O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CBr \cdot CO_2H$. Zur Konfiguration vgl. REICH, *C.* **1918** II, 22. — *B.* Neben wenig trans-α-Brom-3-nitro-zimtsäure bei der Einw. von siedender alkoh. Kalilauge auf *α.β*-Dibrom-3-nitro-hydrozimtsäure (F: 172° bis 175°) (R., KOEHLER, *B.* **46**, 3734; R.; vgl. WOLLRING, *B.* **47**, 110). Zur Trennung von der trans-Säure krystallisiert man aus Benzol um, in dem die cis-Säure leichter löslich ist (R., K.; R.). — Nadeln mit $1 H_2O$ (aus Wasser); F: 82—83°; wird im Vakuum über Schwefelsäure wasserfrei und schmilzt dann bei 116° (R., K., *B.* **46**, 3734; R.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig und heißem Wasser, sehr wenig in Ligroin (R., K.; R.). — Bei der Einw. von Sonnenlicht auf die feste Substanz oder auf die Lösungen in Benzol oder Eisessig (R., K.; R.), beim Erhitzen auf 180—190° (R.), bei der Sublimation im Vakuum (W.; R.), bei der Einw. von Chlor oder Brom in Chloroform (R., K.; R.) oder beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure oder konz. Salzsäure (R.) erfolgt Umwandlung in trans-α-Brom-3-nitro-zimtsäure; die Umwandlung durch Belichtung der benzolischen Lösung wird durch Wasser beschleunigt (R.). Wird beim Erhitzen mit Wasser auf 140° und beim Behandeln mit Jod in Chloroform nicht verändert (R.). Durch Einw. von Bromdampf auf die feste Substanz entsteht *a.a.β*-Tribrom-3-nitro-hydrozimtsäure (R.). Gibt beim Kochen mit sehr konzentrierter alkoholischer Kalilauge oder bei langem Kochen mit 10%iger alkoholischer Kalilauge geringe Mengen m-Azoxy-phenylpropiolsäure (Syst. No. 2214) (R., K.; REICH, XIENZOPOLSKA, *Bl.* [4] **19**, 146).

Methylester $C_{10}H_8O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$.

a) Präparat von Reich, Koehler. Nadeln (aus Ligroin). F: 70° (REICH, KOEHLER, *B.* **46**, 3735). — Wird in Lösung durch Sonnenlicht oder durch Einw. von Brom in den Methylester der trans-α-Brom-3-nitro-zimtsäure umgewandelt (R., *C.* **1918** II, 21). Gibt in festem Zustand mit Bromdampf α.α.β-Tribrom-3-nitro-hydrozimtsäuremethylester (R.).

b) Präparat von Wollring. Nadeln. F: 82—83° (WOLLRING, *B.* **47**, 110). Im Vakuum unzersetzt destillierbar.

Äthylester $C_{11}H_{10}O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von weniger als 2 Mol Kalilauge auf α.β-Dibrom-3-nitro-hydrozimtsäureäthylester (WOLLRING, *B.* **47**, 110). — Öl. Geht bei der Destillation im Vakuum in den Äthylester der trans-α-Brom-3-nitro-zimtsäure über.

α-Brom-β-[4-nitro-phenyl]-acrylsäuren, α-Brom-4-nitro-zimtsäuren $C_9H_6O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CBr \cdot CO_2H$.

a) ***Bei 205—206° schmelzende Form, trans-α-Brom-4-nitro-zimtsäure, α-Brom-4-nitro-zimtsäure*** $C_9H_6O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CBr \cdot CO_2H$ *(S. 608)*. Zur Konfiguration vgl. PFEIFFER, *B.* **47**, 1758; vgl. a. REICH, CHANG, *Helv.* **3**, 236. — *B.* Aus α-Brom-zimtsäure (F: 131°) durch Einw. von rauchender Salpetersäure bei —10° (PF., *B.* **47**, 1769). Aus cis-α-Brom-4-nitro-zimtsäure durch Erhitzen mit Pyridin und Pyridinhydrobromid (PF.). — Blaßgelbe asbestartige Nadeln (aus Wasser). F: 210°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, siedendem Wasser und siedendem Benzol (PF.).

Methylester $C_{10}H_8O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus trans-α-Brom-4-nitro-zimtsäure und Methanol beim Einleiten von Chlorwasserstoff (PFEIFFER, *B.* **47**, 1770). Durch Einw. von Sonnenlicht auf den Methylester der cis-α-Brom-4-nitro-zimtsäure in Methanol (PF., *B.* **47**, 1771). — Fast farblose Nadeln (aus Methanol). F: 131—132°. Leicht löslich in Äther, Benzol und heißem Alkohol.

Äthylester $C_{11}H_{10}O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 608)*. F: 94—94,5° (PFEIFFER, *B.* **47**, 1769).

β) ***Bei 146—148° schmelzende Form, cis-α-Brom-4-nitro-zimtsäure, Allo-α-brom-4-nitro-zimtsäure*** $C_9H_6O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CBr \cdot CO_2H$ *(S. 608)*. Zur Konfiguration vgl. PFEIFFER, *B.* **47**, 1758; vgl. a. REICH, CHANG, *Helv.* **3**, 236. — *B.* Aus cis-α-Brom-zimtsäure durch Einw. von rauchender Salpetersäure bei —10° (PFEIFFER, *B.* **47**, 1770). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 146—148° nach vorherigem Erweichen. Durch Krystallisation aus Wasser wurden in einigen Fällen bei ca. 158° schmelzende flache Nadeln erhalten. — Geht beim Erhitzen mit Pyridin und Pyridinhydrobromid teilweise in trans-α-Brom-4-nitro-zimtsäure über.

Methylester $C_{10}H_8O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus cis-α-Brom-4-nitro-zimtsäure und Methanol beim Einleiten von Chlorwasserstoff im Dunkeln (PFEIFFER, *B.* **47**, 1771). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Methanol). F: 79—81°. Leicht löslich in Benzol, Äther und Alkohol. — Geht in methylalkoholischer Lösung im Sonnenlicht in den Methylester der trans-α-Brom-4-nitro-zimtsäure über.

α.β-Dibrom-β-[3-nitro-phenyl]-acrylsäuren, α.β-Dibrom-3-nitro-zimtsäuren $C_9H_5O_4NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CBr:CBr \cdot CO_2H$.

a) ***Bei 162° schmelzende Form, trans-α.β-Dibrom-3-nitro-zimtsäure*** $C_9H_5O_4NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CBr:CBr \cdot CO_2H$. Zur Konfiguration vgl. REICH, KOEHLER, *B.* **46**, 3730; R., *Arch. Sc. phys. nat. Genève* [4] **45**, 268; *C.* **1918** II, 23. — *B.* Aus cis-α.β-Dibrom-3-nitro-zimtsäure durch Einw. von Brom in Chloroform im Sonnenlicht (R., K., *B.* **46**, 3738; R.). Neben cis-α.β-Dibrom-3-nitro-zimtsäure aus 3-Nitro-phenylpropiolsäure und Brom in Chloroform auf dem Wasserbad im Licht (R., K.). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 162°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, ziemlich schwer in Chloroform und heißem Wasser, schwer in Ligroin. — Addiert kein Brom (R.).

Methylester $C_{10}H_7O_4NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CBr:CBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 118—119° (REICH, *C.* **1918** II, 23).

β) ***Bei 135—136° schmelzende Form, cis-α.β-Dibrom-3-nitro-zimtsäure*** $C_9H_5O_4NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CBr:CBr \cdot CO_2H$. Zur Konfiguration vgl. REICH, KOEHLER, *B.* **46**, 3730; R., *Arch. Sc. phys. nat. Genève* [4] **45**, 268; *C.* **1918** II, 23. — *B.* Entsteht als einziges Reaktionsprodukt bei der Einw. von Bromdampf auf feste 3-Nitro-phenylpropiolsäure (R.) und bei der Einw. von Brom auf 3-Nitro-phenylpropiolsäure in Chloroform im Dunkeln (R., K., *B.* **46**, 3737; R.). Neben trans-α.β-Dibrom-3-nitro-zimtsäure bei der Einw. von Brom auf 3-Nitro-phenylpropiolsäure in Chloroform im Licht (R., K., *B.* **46**, 3738; R.).

— Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 135—136° (R., K.; R.). Leicht löslich in heißem Wasser und in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin (R.). — Geht bei Gegenwart von Brom in Chloroform im Sonnenlicht in trans-$\alpha.\beta$-Dibrom-3-nitro-zimtsäure über (R., K.; R.). Addiert kein Brom (R.).

Methylester $C_{10}H_7O_4NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CBr:CBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Ligroin). F: 88° (R., *C.* **1918** II, 23). Leicht löslich.

$\alpha.\beta$-Dibrom-β-[4-nitro-phenyl]-acrylsäuren, $\alpha.\beta$-Dibrom-4-nitro-zimtsäuren $C_9H_5O_4NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CBr:CBr \cdot CO_2H$.

a) Bei 179—180° schmelzende Form, trans-$\alpha.\beta$-Dibrom-4-nitro-zimtsäure, $\alpha.\beta$-Dibrom-4-nitro-zimtsäure $C_9H_5O_4NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CBr:CBr \cdot CO_2H$. Zur Konfiguration vgl. Pfeiffer, *B.* **47**, 1759. — *B.* Aus 4-Nitro-phenylpropiolsäure durch Einw. von Bromdampf (Drewsen, *A.* **212**, 157). Aus trans-$\alpha.\beta$-Dibrom-zimtsäure durch Einw. von rauchender Salpetersäure bei —10° (Pf., *B.* **47**, 1772). — Gelbliche Blättchen (aus Eisessig). F: 179—180° (D.), 180° (Pf.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig (D.; Pf.), schwerer in Benzol, sehr wenig in Ligroin (D.). — Bleibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure unverändert (Pf., *B.* **47**, 1773).

Methylester $C_{10}H_7O_4NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CBr:CBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus trans-$\alpha.\beta$-Dibrom-4-nitro-zimtsäure und Methanol in Gegenwart von Chlorwasserstoff (Pfeiffer, *B.* **47**, 1772). — Fast farblose Nadeln (aus Methanol). F: 92—92,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Äthylester $C_{11}H_9O_4NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CBr:CBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 608)*. *B.* Aus trans-$\alpha.\beta$-Dibrom-4-nitro-zimtsäure und alkoh. Schwefelsäure (Pfeiffer, *B.* **47**, 1772). — F: 85°.

β) Bei 166—168° schmelzende Form, cis-$\alpha.\beta$-Dibrom-4-nitro-zimtsäure, Allo-$\alpha.\beta$-dibrom-4-nitro-zimtsäure $C_9H_5O_4NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CBr:CBr \cdot CO_2H$. Zur Konfiguration vgl. Pfeiffer, *B.* **47**, 1759. — *B.* Aus cis-$\alpha.\beta$-Dibrom-zimtsäure durch Einw. von rauchender Salpetersäure bei —10° (Pf., *B.* **47**, 1772). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 166—168°. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad ein tiefgelbes, in Sodalösung unlösliches Produkt [vielleicht 1.2-Dibrom-5-nitro-inden-(1)-on-(3)].

Methylester $C_{10}H_7O_4NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CBr:CBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Schwach gelbliche Nadeln (aus Methanol). F: 107—108° (Pfeiffer, *B.* **47**, 1773). Sehr leicht löslich in Benzol und Äther, leicht in Alkohol.

$\alpha.\beta$-Dijod-4-nitro-zimtsäureäthylester $C_{11}H_9O_4NI_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CI:CI \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-phenylpropiolsäureäthylester und Jod in Eisessig bei 80° (Bayer & Co., D. R. P. 246165; *C.* **1912** I, 1646; *Frdl.* **11**, 909). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 89°.

β-[2.4-Dinitro-phenyl]-acrylsäure, 2.4-Dinitro-zimtsäure $C_9H_6O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ *(S. 609)*. Krystallisiert aus Benzol in gelben Nadeln mit 1 C_6H_6, die an der Luft rasch verwittern (Pfeiffer, *A.* **411**, 152).

Methylester $C_{10}H_8O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Methanol oder Schwefelkohlenstoff). F: 86—88° (Pfeiffer, *A.* **411**, 153).

β-[2.6-Dinitro-phenyl]-acrylsäure, 2.6-Dinitro-zimtsäure $C_9H_6O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Mol 2.6-Dinitro-benzaldehyd mit 1 Mol Natriumacetat und überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 140—150° (Reich, *B.* **45**, 808). — Nadeln (aus Wasser). F: 181°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser, Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin und CS_2. — Reagiert nicht mit Brom.

Äthylester $C_{11}H_{10}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Ligroin). F: 82° (Reich, *B.* **45**, 809).

α-Chlor-2.4-dinitro-zimtsäuremethylester $C_{10}H_7O_6N_2Cl = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CH:CCl \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von $\alpha.\beta$-Dichlor-2.4-dinitro-hydrozimtsäuremethylester mit Pyridin auf dem Wasserbad (Pfeiffer, *A.* **411**, 154). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol oder Methanol). F: 125—126°. Sehr leicht löslich in Eisessig und Essigester, leicht in Chloroform, Äther und Benzol, sehr wenig in Ligroin.

2. ***α-Phenyl-acrylsäure, Atropasäure*** $C_9H_8O_2 = C_6H_5 \cdot C(:CH_2) \cdot CO_2H$ *(S. 610)*. *B.* Man destilliert α-Oxy-α-phenyl-propionsäure im Quarzkolben unter vermindertem Druck (McKenzie, Wood, *Soc.* **115**, 834). — Über die Existenz zweier Modifikationen vgl. Schaum,

SCHARLING, KLAUSING, *A.* **411**, 193. Absorptionsspektrum der alkoh. Lösung: CRYMBLE, STEWART, WRIGHT, GLENDINNING, *Soc.* **99**, 459. — Einw. auf Samenkeimung: SIGMUND, *Bio. Z.* **62**, 305.

Äthylester $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C(:CH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus atropasaurem Silber und Äthyljodid (AUWERS, EISENLOHR, *J. pr.* [2] **84**, 89). — Kp_{16}: 124—124,4°; Kp_{14}: 120,2—120,4°. $D_4^{16,1}$: 1,0508; $D_4^{15,7}$: 1,0498. $n_\alpha^{16,1}$: 1,5215; $n_\beta^{16,1}$: 1,5260; $n_\beta^{16,1}$: 1,5387; $n_\gamma^{16,1}$: 1,5500.

Amid $C_9H_9ON = C_6H_5 \cdot C(:CH_2) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten bei längerer Einw. von konz. Salzsäure auf Acetophenoncyanhydrin bei Zimmertemperatur (STAUDINGER, RUŽIČKA, *A.* **380**, 292). — Krystalle (aus Wasser oder Dichloräthylen). F: 121—122°. — Bei kurzem Kochen mit verd. Schwefelsäure entsteht Atropasäure, die sich bei längerem Kochen polymerisiert.

β-Chlor-α-phenyl-acrylsäure, β-Chlor-atropasäure $C_9H_7O_2Cl = C_6H_5 \cdot C(:CHCl) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln des β.β-Dichlor-α-phenyl-propionsäureäthylesters mit Wasserdampf (WISLICENUS, BILHUBER, *B.* **51**, 1368). — Nadeln (aus Petroläther). F: 119—120°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und warmem Benzol. — Zersetzt sich bei längerem Erwärmen mit Wasser.

Äthylester $C_{11}H_{11}O_2Cl = C_6H_5 \cdot C(:CHCl) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Farbloses, fast geruchloses Öl. Kp_{11}: 133° (WISLICENUS, BILHUBER, *B.* **51**, 1368).

3. ***Protococasäure***, früher Homococasäure genannt, $C_9H_8O_2 = C_6H_7 \cdot CO_2H$ *(S. 611)*.

S. 611, Z. 2—3 v. u. statt „β-Truxillin (Isococamin, Syst. No. 3326)" lies „Truxillin (Syst. No. 3326)".

S. 612, Z. 2 v. o. statt „β-Truxinsäure" lies „β-Cocasäure".

2. Carbonsäuren $C_{10}H_{10}O_2$.

1. ***γ-Phenyl-β-propylen-α-carbonsäure, γ-Phenyl-vinylessigsäure, Styrylessigsäure, β-Benzal-propionsäure*** („β.γ-Phenyl-crotonsäure", „Phenylisocrotonsäure") $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

a) ***Gewöhnliche β-Benzal-propionsäure***, „Phenylisocrotonsäure" vom Schmelzpunkt 88° $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 612)*. *B.* Aus γ-Phenyl-crotonsäure (F: 65°) beim Erhitzen mit Natronlauge, Sodalösung oder Pyridin (BOUGAULT, *C. r.* **164**, 635). Bei der Reduktion von γ-Oxy-γ-phenyl-crotonsäure mit Natriumamalgam (BOU., *C. r.* **157**, 377). — Beim Belichten der Lösung in Benzol mit Quecksilberlicht entsteht unter teilweiser Verharzung Allo-β-benzal-propionsäure (STOERMER, STOCKMANN, *B.* **47**, 1794). Geschwindigkeit der Addition von Brom in Tetrachlorkohlenstoff bei 15°: SUDBOROUGH, THOMAS, *Soc.* **97**, 719. Geschwindigkeit der Veresterung mit Methanol bei 100°: TH., S., *Soc.* **101**, 324. Bei Einw. von Jod auf ein Gemisch aus β-Benzal-propionsäure und Benzoesäure in Sodalösung entsteht Benzoesäure-[β-benzoyl-acrylsäure]-anhydrid; analog verläuft die Reaktion mit anderen Säuren (BOU., *C. r.* **147**, 250; *A. ch.* [8] **15**, 304; *Bl.* [4] **21**, 93). Das Natriumsalz gibt beim Erwärmen mit Phthalsäureanhydrid und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad die Verbindung $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C(CO_2H):C(O{-}CO)-C_6H_4$ (Syst. No. 2619) (BORSCHE, HEIMBÜRGER, *B.* **48**, 968). — Natriumsalz und Kaliumsalz sind in geschmolzenem Zustand krystallinisch-flüssig (VORLÄNDER, *B.* **43**, 3128).

Äthylester $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 613)*. Kp_{763}: 281—282°. D^{20}: 1,030 (SUDBOROUGH, THOMAS, *Soc.* **99**, 2314).

Amid $C_{10}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 613)*. *B.* Man behandelt das Natriumsalz der β-Benzal-propionsäure mit 1 Mol Thionylchlorid in Äther und setzt das so gewonnene β-Benzal-propionsäurechlorid mit flüssigem Ammoniak um (STOERMER, STOCKMANN, *B.* **47**, 1794). Entsteht auch bei Einw. von Quecksilberlicht auf Allo-β-benzal-propionsäureamid (ST., ST.). — Nadeln (aus Benzol). F: 130°.

b) ***Allo-β-benzal-propionsäure***, „Allo-phenylisocrotonsäure" $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Amid $C_{10}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man belichtet eine Lösung von β-Benzal-propionsäure in Benzol mit Quecksilberlicht, führt die gewonnene ölige Allo-β-benzal-propionsäure mit 1 Mol alkoh. Natriumäthylat-Lösung in das Natriumsalz über, behandelt dieses mit 1 Mol Thionylchlorid in Äther und setzt das entstandene Säurechlorid mit konz. wäßr. Ammoniak um (STOERMER, STOCKMANN, *B.* **47**, 1795). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 85—86°. — Wird bei kurzer Belichtung mit Quecksilberlicht zum Teil in β-Benzal-propionsäureamid (s. o.) übergeführt.

2. *γ-Phenyl-α-propylen-α-carbonsäure, γ-Phenyl-crotonsäure* $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH \cdot CO_2H$.

a) ***γ-Phenyl-crotonsäure vom Schmelzpunkt 65°*** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH \cdot CO_2H$ *(S. 614)*. *B.* Aus Allo-γ-phenyl-crotonsäure durch Erhitzen mit verd. Salzsäure (BOUGAULT, *C. r.* **164**, 635). — F: 65°. — Lagert sich beim Erhitzen mit Natronlauge, Soda-Lösung oder Pyridin fast vollständig in β-Benzal-propionsäure um.

b) ***Flüssige Form, Allo-γ-phenyl-crotonsäure*** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH \cdot CO_2H$. *B.* Aus den beiden α-Jod-γ-phenyl-crotonsäuren durch Reduktion mit Zink und Essigsäure (BOUGAULT, *C. r.* **164**, 635). — Flüssig. — Geht beim Erhitzen mit verd. Salzsäure in γ-Phenyl-crotonsäure vom Schmelzpunkt 65° über.

c) ***Derivate der γ-Phenyl-crotonsäure*** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH \cdot CO_2H$ ***von unbekannter sterischer Zugehörigkeit.***

α-Brom-γ-phenyl-crotonsäure $C_{10}H_9O_2Br = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH{:}CBr \cdot CO_2H$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Die höherschmelzende Form entsteht zusammen mit der niedrigerschmelzenden Form neben α.α-Dibrom-γ-phenyl-buttersäure bei Einw. von Natriumhypobromit auf eine Lösung des Semicarbazons der Benzylbrenztraubensäure in Natronlauge (BOUGAULT, *C. r.* **163**, 483; *Bl.* [4] **21**, 253). Die beiden Formen bilden sich ferner beim Erwärmen von α.α-dibrom-γ-phenyl-buttersaurem Natrium mit Natriumacetat oder Soda in wäßr. Lösung (B.). Trennung der beiden stereoisomeren Formen durch schwaches Ansäuern der wäßr. Lösung ihrer Kaliumsalze mit Essigsäure, wobei sich das saure Kaliumsalz der niedrigerschmelzenden Form abscheidet: B., *Bl.* [4] **21**, 174, 254. — F: 100°. Weniger löslich in Schwefelkohlenstoff als die niedrigerschmelzende Form. — Geht bei Zusatz einer Spur Brom zur Lösung in Schwefelkohlenstoff teilweise in die niedrigerschmelzende Form über.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. o. — F: 96° (BOUGAULT, *C. r.* **163**, 483; *Bl.* [4] **21**, 253). Leichter löslich in Schwefelkohlenstoff als die höherschmelzende Form.

α-Jod-γ-phenyl-crotonsäure $C_{10}H_9O_2I = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH{:}CI \cdot CO_2H$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Die höherschmelzende Form entsteht zusammen mit der niedrigerschmelzenden Form neben α.α-Dijod-γ-phenyl-buttersäure bei Einw. von Jod-Kaliumjodid-Lösung auf eine Lösung des Semicarbazons der Benzylbrenztraubensäure in Natronlauge (BOUGAULT, *C. r.* **163**, 482; *Bl.* [4] **21**, 251). Beide Formen entstehen beim Erwärmen einer wäßr. Lösung des Natriumsalzes der α.α-Dijod-γ-phenyl-buttersäure mit Natriumacetat auf dem Wasserbad (B.). Die höherschmelzende Form entsteht aus der niedrigerschmelzenden Form beim Erwärmen mit Salzsäure und Essigsäure im Einschlußrohr auf 100° (B.). Trennung der beiden stereoisomeren Formen durch mäßiges Ansäuern der wäßr. Lösung ihrer Kaliumsalze mit Essigsäure, wobei sich das saure Kaliumsalz der höherschmelzenden Form abscheidet: B., *Bl.* [4] **21**, 174, 252. — F: 105°.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. o. — F: 100° (BOUGAULT, *C. r.* **163**, 482; *Bl.* [4] **21**, 252). — Geht beim Erwärmen mit Salzsäure und Essigsäure im Einschlußrohr auf 100° teilweise in die höherschmelzende Form über.

Beide Formen sind leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff, sehr wenig löslich in Petroläther (B., *C. r.* **163**, 482; *Bl.* [4] **21**, 252). — Beide Formen liefern bei der Reduktion mit Zink und Essigsäure Allo-γ-phenyl-crotonsäure (B., *C. r.* **164**, 635) und gehen beim Erwärmen mit Sodalösung auf dem Wasserbad in Benzylbrenztraubensäure über (B., *Bl.* [4] **21**, 252).

3. *β-Phenyl-α-propylen-α-carbonsäure, β-Phenyl-crotonsäure, β-Methyl-zimtsäure* $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3){:}CH \cdot CO_2H$.

a) ***Höherschmelzende β-Methyl-zimtsäure, β-Methyl-cis-zimtsäure, Allo-β-methyl-zimtsäure*** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3){:}CH \cdot CO_2H$ *(S. 614)*. *B.* Aus der niedrigerschmelzenden β-Methyl-zimtsäure in Benzol durch längere Einw. von Quecksilberlicht (STOERMER, GRIMM, LAAGE, *B.* **50**, 966). Vgl. a. S. 254 bei der niedrigerschmelzenden Form. — Platten (aus CS_2). F: 131,5° (St., Gr., L.). Bei 21° lösen 100 g Benzol 7,85 g, 100 g Petroläther 0,89 g (St., Gr., L., *B.* **50**, 961). — Geht beim Lösen in konz. Schwefelsäure sowie beim Kochen mit verd. Salzsäure oder mit 20%iger Natronlauge in die niedrigerschmelzende β-Methyl-zimtsäure über (St., Gr., L.). Gibt bei der Einw. von etwa 100%iger Schwefelsäure in der Kälte 1-Methyl-inden-(1)-on-(3) (St., L., *B.* **50**, 982). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe (St., Gr., L.).

Methylester $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3){:}CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Krystalle. F: 26,5—27,5°; Kp_{27}: 135°; Kp_8: 113,5° (STOERMER, GRIMM, LAAGE, *B.* **50**, 968). $D_4^{20,1}$: 1,0373; $n_\alpha^{20,1}$: 1,5227; $n_D^{20,1}$: 1,528; $n_\beta^{20,1}$: 1,5420; $n_\gamma^{20,1}$: 1,5546 (v. AUWERS, *A.* **413**, 273).

Amid $C_{10}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot C(CH_3):CH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man behandelt die höherschmelzende β-Methyl-zimtsäure in absol. Äther mit PCl_5 und gießt die Lösung in Ammoniak (STOERMER, GRIMM, LAAGE, *B.* 50, 968). Bei Einw. von ultraviolettem Licht auf eine Lösung des Amids der niedrigerschmelzenden β-Methyl-zimtsäure (ST., GR., L.). — Blätter (aus Ligroin und wenig Benzol oder aus Äther), Drusen (aus Wasser). F: 94—95°. Löst sich in Benzol bei 19° zu 2,63%. Sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform, löslich in CS_2 und Äther, schwer löslich in Ligroin.

b) ***Niedrigerschmelzende β-Methyl-zimtsäure. β-Methyl-trans-zimtsäure*** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2H$ *(S. 614). B.* (Man bringt Acetophenon mit Bromessigester und Zinkspänen .... SCHROETER, *B.* 41, 5)]; man verwandelt den β-Oxy-β-methylhydrozimtsäuremethyl- bezw. -äthylester in β-Methyl-zimtsäureester durch Destillation mit Phosphoroxychlorid unter vermindertem Druck (STOERMER, GRIMM, LAAGE, *B.* 50, 966), durch Kochen mit Phosphoroxychlorid in Benzol (LINDENBAUM, *B.* 50, 1271) oder durch Erhitzen mit Kaliumbisulfat (v. AUWERS, *A.* 413, 272); bei der Destillation mit Phosphoroxychlorid im Vakuum und nachfolgender Verseifung erhielten ST., GR., L. neben der niedrigerschmelzenden Form auch die höherschmelzende Form (S. 253). Beim Erhitzen von β-Phenylglutaconsäure, ihrem Mono- oder Dinatriumsalz mit Wasser im Rohr auf 160° (THORPE, WOOD, *Soc.* 103, 1573). Die niedrigerschmelzende β-Methyl-zimtsäure entsteht aus der höherschmelzenden durch Einw. von konz. Schwefelsäure, durch Kochen mit verd. Salzsäure oder mit 20%iger Natronlauge (ST., GR., L.). — F: 97° (LI.), 98,5° (ST., GR., L.). Absorptionsspektrum in Alkohol: LEY, *B.* 50, 245. Fast unlöslich in Wasser; bei 21° lösen 100 g Benzol 19,2 g, 100 g Petroläther 2,08 g (ST., GR., L., *B.* 50, 961, 966). — Geht bei Einw. von Quecksilberlicht auf die Lösung in Benzol teilweise in die höherschmelzende Form über (ST., GR., L.). Beim Belichten der ungelösten Substanz mit Sonnenlicht entsteht „Dimethyltruxillsäure" (Syst. No. 994) (ST., FOERSTER, *B.* 52, 1263). Addiert in heißer wäßriger Suspension 1 Mol $NaHSO_3$ (BOUGAULT, MOUCHEL-LA-FOSSE, *C. r.* 156, 397). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit citronengelber Farbe (ST., GR., L.).

Additionelle Verbindung aus der höherschmelzenden und der niedrigerschmelzenden β-Methyl-zimtsäure(?). F: ca. 76° (STOERMER, GRIMM, LAAGE, *B.* 50, 966). Bei 21° lösen 100 g Benzol 42,2 g, 100 g Petroläther 5,2 g (ST., GR., L. *B.* 50, 961). Zersetzt sich bei raschem Umkrystallisieren aus warmem Petroläther nicht, bei sehr langsamem Verdunsten einer Lösung in Petroläther tritt Zerfall in die beiden Komponenten ein.

Methylester $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 614).* F: 29° (STOERMER, GRIMM, LAAGE, *B.* 50, 968), 29—30° (v. AUWERS, *A.* 413, 273). Kp_{10}: 127—128°; Kp_{20}: 152° (ST., GR., L.); Kp_{11}: 129—129,5° (v. AU.). D_4^{20}: 1,0542; $n_\alpha^{27,8}$: 1,5444; $n_D^{27,8}$: 1,550; $n_\beta^{27,8}$: 1,5688; $n_\gamma^{27,8}$: 1,5859 (v. AU.).

Äthylester $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 614).* $Kp_{16,5}$: 146—148° (LINDENBAUM, *B.* 50, 1271); Kp_{14}: 144,5—145,5°; Kp_9: 138° (v. AUWERS, *A.* 413, 274). $D_4^{16,6}$: 1,0392 (AUWERS, EISENLOHR, *J. pr.* [2] 84, 86); $D_4^{17,6}$: 1,0410; $D_4^{18,1}$: 1,0392 (v. AU.). $n_\alpha^{16,6}$: 1,5393; $n_D^{16,6}$: 1,5456; $n_\beta^{16,6}$: 1,5617; $n_\gamma^{16,6}$: 1,5765 (AU., EI.); Brechungsindices bei 17,4° und 18,4°: v. AU.

l-Menthylester $C_{20}H_{32}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ *(S. 614).* $[\alpha]_D$: —66,4° (in Benzol; p = 10) (RUPE, *A.* 409, 341). Rotationsdispersion in Benzol: R.

Amid $C_{10}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot C(CH_3):CH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man behandelt die niedrigerschmelzende β-Methyl-zimtsäure in Äther mit PCl_5 und gießt die Lösung in Ammoniak (STOERMER, GRIMM, LAAGE, *B.* 50, 968). — Nadeln. F: 119°. Löst sich in Benzol bei 20° zu 0,64%. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in CS_2 und Äther, sehr wenig in Ligroin. — Geht bei Einw. von ultraviolettem Licht auf die Lösung teilweise in das Amid der höherschmelzenden β-Methyl-zimtsäure über.

β-Methyl-zimtsäureester des d-Carvoxims $C_{20}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot C(CH_3):CH \cdot CO \cdot O \cdot N:C_6H_6(CH_3) \cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Aus β-Methyl-zimtsäurechlorid und gewöhnlichem d-Carvoxim (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 102) in Benzol in Gegenwart von Pyridin (RUPE, *A.* 395, 144). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 78°. Leicht löslich außer in Wasser, Petroläther und kaltem Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: +22,5° (in Benzol; p = 9,9).

c) ***Substitutionsprodukte der β-Methyl-zimtsäuren*** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2H$.

4-Chlor-β-methyl-zimtsäure $C_{10}H_9O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2H$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Entsteht neben der niedrigerschmelzenden Form, wenn man 4-Chlor-β-oxy-β-methyl-hydrozimtsäureäthylester mit Ameisensäure kocht und das Reaktionsprodukt mit 10%iger Natronlauge auf dem Wasserbad erwärmt (v. BRAUN, HEIDER, *B.* 49, 1272). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 133,5°. — Geht beim Kochen mit Wasser teilweise in die niedrigerschmelzende 4-Chlor-β-methyl-zimtsäure über. Bei

Reduktion der freien Säure in Methanol oder ihres Natriumsalzes in Wasser mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium entsteht β-[4-Chlor-phenyl]-buttersäure. Liefert bei Addition von Brom in Schwefelkohlenstoff α.β-Dibrom-β-[4-chlor-phenyl]-buttersäure. Reduktion und Bromierung verlaufen etwas langsamer als bei der niedrigerschmelzenden Form.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. o. bei der höherschmelzenden Form. Entsteht auch beim Kochen der höherschmelzenden Form mit Wasser (v. BRAUN, HEIDER, *B.* **49**, 1273). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 94°. — Reduktion und Bromierung s. o. bei der höherschmelzenden Form.

4-Chlor-β-methyl-zimtsäureäthylester $C_{12}H_{13}O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus den beiden 4-Chlor-β-methyl-zimtsäuren beim Kochen mit alkoh. Salzsäure (v. BRAUN, HEIDER, *B.* **49**, 1273). — Kp_{12}: 164—166°. — Bei Reduktion mit Wasserstoff und kolloidalem Palladium in Methanol entsteht β-[4-Chlor-phenyl]-buttersäureäthylester.

4. *α-Phenyl-α-propylen-β-carbonsäure, α-Benzal-propionsäure, α-Methyl-zimtsäure* $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2H$.

a) ***α-Methyl-zimtsäure vom Schmelzpunkt 91—92°, α-Methyl-cis-zimtsäure, Allo-α-methyl-zimtsäure*** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht aus beiden Formen der α-Methyl-trans-zimtsäure beim Belichten ihrer Lösung in Benzol mit ultraviolettem Licht (STOERMER, VOHT, *A.* **409**, 52). — Krystalle (aus Petroläther). F: 91—92°. Petroläther löst bei 18° 0,76%. — Bei längerem Kochen mit Salzsäure entsteht α-Methyl-zimtsäure vom Schmelzpunkt 74°. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter bis schwarzvioletter Farbe unter Bildung von 2-Methyl-inden-(1)-on-(3). Gibt ein bei 74—74,5° schmelzendes Anilinsalz $C_{10}H_{10}O_2 + C_6H_7N$. — Natriumsalz. Nadeln. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Methylester $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Sehr schwach riechendes Öl. Kp_{16}: 122° (STOERMER, VOHT, *A.* **409**, 54).

Amid $C_{10}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 137° bis 138° (STOERMER, VOHT, *A.* **409**, 54). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos.

b) ***α-Methyl-zimtsäuren vom Schmelzpunkt 74° bezw. 82°, α-Methyl-trans-zimtsäuren*** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2H$ *(S. 615)*. Diese beiden Säuren stehen nach STOERMER, VOHT (*A.* **409**, 49) im Verhältnis der Dimorphie. — *B.* Durch Verseifung des Methyl- bezw. -Äthylesters, den man durch Einw. von Benzaldehyd auf Propionsäure-methyl- bezw. -äthylester bei Gegenwart von Natrium unter Kühlung erhält (POSNER, *J. pr.* [2] **82**, 435; ST., V., *A.* **409**, 50, 358); hierbei wird immer α-Methyl-zimtsäure vom Schmelzpunkt 81—82° erhalten (ST., V.). Diese Modifikation entsteht auch beim Umkrystallisieren der bei 74° schmelzenden Säure aus verd. Alkohol (ST., V.). α-Methyl-zimtsäure vom Schmelzpunkt 74° entsteht, wenn man die bei 81—82° schmelzende Säure wiederholt aus Petroläther umkrystallisiert oder Allo-α-methyl-zimtsäure längere Zeit mit Salzsäure kocht (ST., V., *A.* **409**, 51, 53). — Löslichkeit der beiden Modifikationen in Petroläther: ST., V. Jede der beiden Formen liefert bei längerem Erwärmen auf 65° oder beim Aufbewahren unter Petroläther eine „Mischform" vom Schmelzpunkt ca. 78° (ST., V.). — Kp_{21}: 190° (AUWERS, EISENLOHR, *J. pr.* [2] **84**, 85). Absorptionsspektrum in Alkohol: LEY, *B.* **50**, 245; *C.* **1919 I**, 946. — Beide Formen geben die gleichen chemischen Reaktionen. Allmähliche Zersetzung der bei 74° schmelzenden Form beim Aufbewahren unter Luftzutritt: ST., V., *A.* **409**, 51 Anm. 2. Bei Einw. von ultraviolettem Licht auf die Lösung in Benzol entsteht Allo-α-methyl-zimtsäure (ST., V.). Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine farblose Lösung, aus der sich beim Verdünnen die unveränderten Säuren abscheiden (ST., V.). Addiert in heißer wäßriger Suspension 1 Mol $NaHSO_3$ (BOUGAULT, MOUCHEL-LA-FOSSE, *C. r.* **156**, 397). Gibt kein Anilinsalz, mit Phenylhydrazin ein Salz vom Schmelzpunkt 64—65° (ST., V.). — Natriumsalz. Ist zwischen ca. 280° und 345° krystallinisch-flüssig (VORLÄNDER, *B.* **43**, 3128, 3133). — Kaliumsalz. F: ca. 310°: die Schmelze ist krystallinisch-flüssig (VOR.).

Methylester $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 616)*. *B.* s. o. bei α-Methyl-trans-zimtsäure. — Kp_{16}: 137—138° (STOERMER, VOHT, *A.* **409**, 51).

Äthylester $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 616)*. *B.* s. o. bei α-Methyl-trans-zimtsäure. — Kp_{12}: 142—143° (RUPE, *A.* **395**, 143); Kp_{20}: 162—163° (AUWERS, EISENLOHR, *J. pr.* [2] **84**, 85); Kp: 254—260° (STOERMER, VOHT, *A.* **409**, 50, 358). $D_4^{20,6}$: 1,0321; $n_\alpha^{20,6}$: 1,5407; $n_D^{20,6}$: 1,5475; $n_\beta^{20,6}$: 1,5650; $n_\gamma^{20,6}$: 1,5816 (AU., EI.).

l-Menthylester $C_{20}H_{28}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ *(S. 616)*. $[\alpha]_D$: —62,3° (in Benzol; p = 10) (RUPE, *A.* **409**, 341). Rotationsdispersion der Lösung in Benzol: R.

Chlorid $C_{10}H_9OCl = C_6H_5 \cdot CH:C(CH_3) \cdot COCl$ *(S. 616)*. F: 49—50°; $Kp_{11,5}$: 131° (RUPE, *A.* 395, 143).

α-Methyl-zimtsäureester des d-Carvoxims $C_{20}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO \cdot O \cdot N:C_6H_8(CH_3) \cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Aus α-Methyl-zimtsäurechlorid und gewöhnlichem d-Carvoxim (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 102) in Benzol bei Gegenwart von Pyridin (RUPE, *A.* 395, 143). — Nadeln (aus Alkohol). F: 68—69°. $[\alpha]_D^{20}$: +16,3° (in Benzol; p = 10).

c) ***Substitutionsprodukte der α-Methyl-zimtsäuren*** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2H$.

2-Nitro-α-methyl-zimtsäure $C_{10}H_9O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2H$ *(S. 616)*. *B.* Man erhitzt 2-Nitro-benzaldehyd mit propionsaurem Natrium und Propionsäureanhydrid auf 160° (RANFALDI, *Rend. R. Accad. Scienze Fis.-Mat. Napoli* [3] 16 [1910], S. 226; *Z. Kr.* 52, 314). — Monoklin prismatische Krystalle (aus Alkohol). F: 198°. — $NaC_{10}H_8O_4N$. Rhombisch bisphenoidisch.

3-Nitro-α-methyl-zimtsäure $C_{10}H_9O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2H$ *(S. 617)*. Nadeln. F: 203,5° (RANFALDI, *Z. Kr.* 52, 314).

4-Nitro-α-methyl-zimtsäure $C_{10}H_9O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2H$ *(S. 617)*. Schwefelgelb. Triklin pinakoidal (aus Essigsäure oder Alkohol + Äther) (RANFALDI, *Z. Kr.* 52, 314).

5. ***β-o-Tolyl-acrylsäure, 2-Methyl-zimtsäure*** $C_{10}H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ *(S. 617)*. Krystalle (aus Alkohol). F: 174—175° (v. AUWERS, *A.* 413, 265). — Liefert mit rauchender Salpetersäure bei 0° p.ω-Dinitro-o-methyl-styrol und 4-Nitro-2-methyl-zimtsäure (FRANZEN, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] 90, 547).

Äthylester $C_{12}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus o-Toluylaldehyd und Essigester in Gegenwart von Natrium in der Kälte (v. AUWERS, *A.* 413, 265). — Kp_{13}: 148,4°. $D_4^{16,4}$: 1,0427; $n_\alpha^{15,8}$: 1,5485; $n_D^{15,8}$: 1,556; $n_\beta^{15,8}$: 1,5759 (v. AU.).

4-Nitro-2-methyl-zimtsäure $C_{10}H_9O_4N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten aus 2-Methyl-zimtsäure und rauchender Salpetersäure bei 0° (FRANZEN, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] 90, 550). — Fast farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 256°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, sehr wenig in siedendem Wasser. 1 g löst sich in ca. 1,5 l kaltem Äther. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in siedender verdünnter Kalilauge 4-Nitro-phthalsäure und 4-Nitro-2-methyl-benzoesäure.

6. ***β-p-Tolyl-acrylsäure, 4-Methyl-zimtsäure*** $C_{10}H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$.

a) ***Höherschmelzende 4-Methyl-zimtsäure*** $C_{10}H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ *(S. 617)*. *B.* Entsteht beim Kochen der niedrigerschmelzenden 4-Methyl-zimtsäure mit verd. Salzsäure (STOERMER, GRIMM, LAAGE, *B.* 50, 979). — F: 198—199°. Ziemlich schwer löslich in CS_2; Benzol löst bei 19° 0,27%. — Natriumsalz. Ziemlich schwer löslich in Wasser, sehr wenig in Natronlauge. Bei Einw. von ultraviolettem Licht auf die Lösung in Wasser entsteht das Natriumsalz der niedrigerschmelzenden 4-Methyl-zimtsäure.

Methylester $C_{11}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 57—58°; Kp_{22}: 164—165° (STOERMER, GRIMM, LAAGE, *B.* 50, 980). $D_4^{25,9}$: 1,0270; $n_\alpha^{25,6}$: 1,5498; $n_D^{25,6}$: 1,558 (v. AUWERS, *A.* 413, 266). Leicht löslich in Äther und Petroläther (St., G., L.).

Äthylester $C_{12}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 617)*. Kp_{17}: 158—159°; $D_4^{16,4}$: 1,0336; $n_\alpha^{15,9}$: 1,5550; $n_D^{15,9}$: 1,5630; $n_\beta^{15,9}$: 1,5853; $n_\gamma^{15,9}$: 1,6075 (v. AUWERS, *B.* 45, 2781). — Gibt mit Benzylcyanid und Natriummethylat γ-Phenyl-β-p-tolyl-γ-cyan-buttersäure (DAUGHTERS, *Am. Soc.* 39, 1928).

Amid $C_{10}H_{11}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man behandelt die höherschmelzende 4-Methyl-zimtsäure in Äther mit PCl_5 und trägt die erhaltene Lösung in Ammoniak ein (STOERMER, GRIMM, LAAGE, *B.* 50, 980). — Blättchen (aus Chloroform). F: 189—190°. Löslich in Alkohol, kaum löslich in Ligroin. Benzol löst bei 19° 0,1%. — Geht bei der Belichtung mit ultraviolettem Licht in das Amid der niedrigerschmelzenden 4-Methyl-zimtsäure über.

b) ***Niedrigerschmelzende 4-Methyl-zimtsäure*** $C_{10}H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei der Belichtung des Natriumsalzes der höherschmelzenden 4-Methyl-zimtsäure in Wasser mit ultraviolettem Licht (STOERMER, GRIMM, LAAGE, *B.* 50, 979). — Blättchen oder Nadeln (aus verd. Methanol oder aus Benzol + Petroläther oder aus Ligroin). F: 75—76°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, CS_2 und Chloroform; bei 19° löst Benzol 7,7%, Petroläther 3,7%. — Geht beim Kochen mit verd. Salzsäure in die höherschmelzende 4-Methyl-zimtsäure über.

Methylester $C_{11}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Flüssigkeit. Kp_{22}: 141—142° (STOERMER, GRIMM, LAAGE, *B.* **50**, 980).

Amid $C_{10}H_{11}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man behandelt die niedrigerschmelzende 4-Methyl-zimtsäure in Äther mit PCl_5 und trägt die erhaltene Lösung in Ammoniak ein (STOERMER, GRIMM, LAAGE, *B.* **50**, 980). Bei der Einw. von ultraviolettem Licht auf das Amid der höherschmelzenden 4-Methyl-zimtsäure (ST., GR., L.). — Nadeln (aus Benzol oder verd. Alkohol). F: 116—116,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol; Benzol löst bei 19° 5,8%.

c) ***Derivat einer 4-Methyl-zimtsäure*** $C_{10}H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot CO_2H$ ***von unbekannter sterischer Zugehörigkeit.***

3-Nitro-4-methyl-zimtsäure $C_{10}H_9O_4N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH{:}CH \cdot CO_2H$ *(S. 617)*. Liefert bei kurzem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor 3-Amino-4-methyl-zimtsäure; bei längerem Erhitzen entsteht β-[3-Amino-4-methyl-phenyl]-propionsäure (SALWAY, *Soc.* **103**, 1993).

7. ***4-Isopropenyl-benzol-carbonsäure-(1), α-Methyl-styrol-p-carbonsäure, 4-Isopropenyl-benzoesäure*** $C_{10}H_{10}O_2 = CH_2{:}C(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 618)*. *B.* Entsteht neben anderen Produkten bei Einw. von Sauerstoff und Wasser auf p-Cymol unter gleichzeitiger langandauernder Belichtung mit Sonnenlicht (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **20** II, 677; *B.* **45**, 42). — F: 165°.

8. ***α-p-Tolyl-acrylsäure*** $C_{10}H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:CH_2) \cdot CO_2H$.

β-Chlor-α-p-tolyl-acrylsäure $C_{10}H_9O_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:CHCl) \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht aus 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4)-essigsäure-(4), [4-Methyl-4-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-yliden]-essigsäure, β.β-Dichlor-α-p-tolyl-propionsäure oder einem der entsprechenden Äthylester beim Erwärmen mit wäßriger oder alkoholischer Alkalilauge (AUWERS, *B.* **44**, 599). — Nadeln (aus Ligroin + Benzol). F: 112°. Sehr leicht löslich in Äther, leicht in Alkohol und Benzol.

Äthylester $C_{12}H_{13}O_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:CHCl) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Kp_{15}: 155—156° (AUWERS, *B.* **44**, 600). $D_4^{20,2}$: 1,1353. $n_\alpha^{19,7}$: 1,5305; $n_D^{19,7}$: 1,5358; $n_\beta^{19,7}$: 1,5496; $n_\gamma^{19,7}$: 1,5603. — Liefert bei Oxydation mit Kaliumpermanganat in verd. Aceton unter Kühlung p-Tolyl-glyoxylsäure-äthylester.

9. ***Hydrinden-carbonsäure-(1), Hydrinden-α-carbonsäure*** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_4 \cdot CH \cdot CO_2H$; $CH_2—CH_2$

1.2 (oder 2.3)-Dibrom-hydrinden-carbonsäure-(1) $C_{10}H_8O_2Br_2 = C_6H_4 \cdot CBr \cdot CO_2H$; $CH_2—CHBr$ oder $C_6H_4—CH \cdot CO_2H$; $CHBr \cdot CHBr$. Zur Konstitution vgl. WISLICENUS, HENTRICH, *A.* **436**, 16. — *B.* Aus Inden-carbonsäure-(1 oder 3) und 1 Mol Brom in Äther (WEISSGERBER, *B.* **44**, 1441). — Krystalle (aus Benzol). F: 136—137° (Zers.) (WEI.).

10. ***Hydrinden-carbonsäure-(2), Hydrinden-β-carbonsäure*** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_4 \begin{cases} CH_2 \\ CH_2 \end{cases} > CH \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{13}H_{14}O_2 = C_9H_9 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Kp_{11}: 195° (KENNER, MATHEWS, *Soc.* **105**, 746). — Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht 2-Oxymethyl-hydrinden (K., *Soc.* **105**, 2694).

Hydrazid $C_{10}H_{12}ON_2 = C_9H_9 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. Nadeln. F: 152,5° (KENNER, MATHEWS, *Soc.* **105**, 746). Löslich in heißem Wasser, Chloroform, Benzol und Aceton, unlöslich in Äther. — Liefert mit Amylnitrit in alkoh. Salzsäure ein Öl, das beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150° unter Druck 2-Amino-hydrinden und Hydrinden-carbonsäure-(2) liefert; neben dem Öl entsteht meist eine geringe Menge Hydrindyl-(2)-carbamidsäureäthylester.

5-Nitro-hydrinden-carbonsäure-(2) $C_{10}H_9O_4N = O_2N \cdot C_6H_3 \begin{cases} CH_2 \\ CH_2 \end{cases} > CH \cdot CO_2H$.

a) **Rechtsdrehende Form.** *B.* Wird aus der inakt. 5-Nitro-hydrinden-carbonsäure-(2) mit Hilfe von 1 Mol Chinin in wäßrig-alkoholischer Lösung erhalten; das Chininsalz der linksdrehenden Form scheidet sich ab, die rechtsdrehende Säure bleibt in der Mutterlauge (MILLS, PARKER, PROWSE, *Soc.* **105**, 1542). — Krystalle (aus Toluol). F: 116°. $[\alpha]_D^{20}$: +29,6°; $[\alpha]_{546}^{20}$: +36,4° (in Lösung; c = 0,4). Thermische Analyse des Systems mit der linksdrehenden Form: M., P., PR.

b) Linksdrehende Form. *B.* s. S. 257 — Krystalle (aus Wasser). F: 116° (MILLS, PARKER, PROWSE, *Soc.* **105**, 1541). $[\alpha]_D^{17}$: —29,0°; $[\alpha]_{546}^{17}$: —36,5° (in Lösung; c = 1,8). Thermische Analyse des Systems mit der rechtsdrehenden Form: M., P., PR. — Chininsalz $2C_{16}H_9O_4N + C_{20}H_{24}O_2N_2$. F: 104—107°. $[\alpha]_D^{20}$: —102,1°; $[\alpha]_{546}^{20}$: —121,9° (in Lösung; c = 0,2).

c) Inakt. Form. *B.* Man erhitzt eine Lösung von 5-Nitro-hydrinden-dicarbonsäure-(2.2) in Anisol fast bis zum Sieden (MILLS, PARKER, PROWSE, *Soc.* **105**, 1540). — Nadeln (aus Wasser). F: 122,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Äther, ziemlich schwer in kaltem Benzol und Toluol. Thermische Analyse der binären Systeme mit der rechtsdrehenden bezw. der linksdrehenden Form (je ein Eutektikum bei 107,5° und 11,7% der opt.-akt. Form): M., P., PR.

3. Carbonsäuren $C_{11}H_{12}O_2$.

1. ***δ-Phenyl-γ-butylen-α-carbonsäure, Cinnamylessigsäure, β-Styryl-propionsäure, γ-Benzal-buttersäure*** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 620).* *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Erhitzen von δ-Phenyl-α-butylen-α-carbonsäure mit verd. Natronlauge auf 100—170° (BOUGAULT, *C. r.* **152**, 197). — Kinetik der Addition von Brom in Tetrachlorkohlenstoff bei 15°: SUDBOROUGH, THOMAS, *Soc.* **97**, 2451. Geschwindigkeit der Veresterung mit Methanol bei 100° im Einschlußrohr: TH., S., *Soc.* **101**, 328.

α (oder β)-Brom-δ-phenyl-γ-butylen-α-carbonsäure $C_{11}H_{11}O_2Br = C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$ oder $C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Cinnamalessigsäure und Bromwasserstoffsäure bei 0° (RIIBER, *B.* **44**, 2976). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 128°. — Bei Einw. von Sodalösung entsteht Cinnamalessigsäure. Der (aus Cinnamalessigsäuremethylester und Bromwasserstoff in Äther erhaltene und nicht näher beschriebene) Methylester liefert bei der Einw. von Magnesium in bromwasserstoff-haltigem Äther und Oxydation des Reaktionsproduktes mit $KMnO_4$ Benzoesäure und Bernsteinsäure.

2. ***δ-Phenyl-β-butylen-α-carbonsäure, γ-Benzyl-vinylessigsäure*** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 621).* Kinetik der Addition von Brom in Tetrachlorkohlenstoff bei 15°: SUDBOROUGH, THOMAS, *Soc.* **97**, 2451.

3. ***δ-Phenyl-α-butylen-α-carbonsäure, γ-Benzyl-crotonsäure*** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH \cdot CO_2H$ *(S. 621).* Kinetik der Addition von Brom in Tetrachlorkohlenstoff bei 15°: SUDBOROUGH, THOMAS, *Soc.* **97**, 2451. Bildet beim Erhitzen mit verd. Natronlauge auf 100—170° δ-Phenyl-γ-butylen-α-carbonsäure (BOUGAULT, *C. r.* **152**, 197) und β-Oxy-δ-phenyl-n-valeriansäure (FITTIG, HOFFMANN, *A.* **283**, 318; B.). Geschwindigkeit der Veresterung mit Methanol bei 100° im Einschlußrohr: TH., S., *Soc.* **101**, 328.

4. ***α-Phenyl-β-butylen-α-carbonsäure, Propenyl-phenyl-essigsäure*** $C_{11}H_{12}O_2 = CH_2 \cdot CH{:}CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

β-Chlor-α-phenyl-β-butylen-α-carbonsäureäthylester $C_{13}H_{15}O_2Cl = CH_2 \cdot CH{:}CCl \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 622).*

S. 622, Z. 27 v. u. statt „β-äthyl-α-phenyl-acrylsäure" lies „β-äthyliden-α-phenyl-propionsäure".

5. ***β-Methyl-γ-phenyl-β-propylen-α-carbonsäure, β-Benzal-buttersäure,*** „β-Methylphenylisocrotonsäure" $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH{:}C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 622).* *B.* Man läßt Phosphorpentachlorid auf β-Oxy-β-methyl-γ-phenyl-buttersäureäthylester zunächst ohne Wärmezufuhr, dann bei 110—130° einwirken, destilliert das Reaktionsprodukt unter vermindertem Druck und verseift den so gewonnenen β-Benzal-buttersäureäthylester durch Kochen mit Natronlauge (ANSCHÜTZ, MOTSCHMANN, *A.* **407**, 87). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 111—112°. Liefert bei aufeinanderfolgender Behandlung mit Jodwasserstoffsäure und mit Natriumamalgam in alkoholisch-essigsaurer Lösung β-Benzyl-buttersäure.

Äthylester $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH{:}C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. o. bei β-Benzal-buttersäure. — Kp_{12}: 146—147° (ANSCHÜTZ, MOTSCHMANN, *A.* **407**, 87).

6. ***α-Phenyl-α-butylen-β-carbonsäure, α-Benzal-buttersäure, α-Äthyl-zimtsäure*** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH{:}C(C_2H_5) \cdot CO_2H$.

a) ***α-Äthyl-zimtsäure vom Schmelzpunkt 104°, α-Äthyl-trans-zimtsäure*** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH{:}C(C_2H_5) \cdot CO_2H$ *(S. 623).* *B.* [Durch 60-stdg. Erhitzen eines Gemenges .... MICHAEL, *B.* **34**, 919, 928]; vgl. a. POSNER, *J. pr.* [2] **82**, 436). [Der Äthylester entsteht .... (CLAISEN, *B.* **23**, 978)]; über die analoge Bildung des Methylesters vgl. P., *J. pr.* [2] **82**, 436. — F: 104° (STOERMER, VOHT, *A.* **409**, 57), 106° (v. AUWERS, *A.* **418**,

271). — Bei Einw. von ultraviolettem Licht auf eine Lösung in Benzol entsteht eine geringe Menge Allo-α-äthyl-zimtsäure (St., V.). Liefert bei 10-stdg. Kochen mit Hydroxylamin in Alkohol eine geringe Menge β-Amino-α-äthyl-β-phenyl-propionsäure (P., *A.* **389**, 79).

Methylester $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* s. S. 258 bei α-Äthyl-zimtsäure. — Gelbliches Öl. Kp: 250—260° (Posner, *J. pr.* [2] **82**, 436). — Gibt mit Hydroxylamin in Alkohol in der Kälte die Verbindung $C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot OH) \cdot CH(C_2H_5) \cdot C(NH \cdot OH)_2 \cdot OH$ (Syst. No. 1939), beim Kochen je nach den Bedingungen β-Amino-α-äthyl-β-phenyl-propionsäure oder die Verbindung $C_{22}H_{24}O_7N_2$ (s. u.) (P., *A.* **389**, 80—84).

Verbindung $C_{22}H_{24}O_7N_2$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 228° (Zers.) (Posner, *A.* **389**, 81). Leicht löslich in kaltem Wasser. — Reduziert Fehlingsche Lösung in der Kälte.

Äthylester $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. S. 258 bei α-Äthyl-zimtsäure. — Kp_{12}: 142—143° (v. Auwers, *A.* **413**, 272). $D_4^{15,7}$: 1,0248; $n_\alpha^{15,8}$: 1,5361; $n_D^{15,8}$: 1,543; $n_\beta^{15,8}$: 1,5591; $n_\gamma^{15,8}$: 1,5747 (v. Au.). — Bei 5-tägiger Einw. von Hydroxylamin in Alkohol bei 0° tritt keine Reaktion ein (Posner, *A.* **389**, 85).

b) ***Flüssige α-Äthyl-zimtsäure, α-Äthyl-cis-zimtsäure, Allo-α-äthyl-zimtsäure*** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(C_2H_5) \cdot CO_2H$. Sterische Einheitlichkeit fraglich. — *B.* Entsteht in geringer Menge beim Belichten einer Lösung von α-Äthyl-zimtsäure vom Schmelzpunkt 104° in Benzol mit ultraviolettem Licht (Stoermer, Voht, *A.* **409**, 57). — Öl. — Geht beim Lösen in konz. Schwefelsäure in 2-Äthyl-inden-(1)-on-(3) über.

c) ***Derivat einer α-Äthyl-zimtsäure*** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(C_2H_5) \cdot CO_2H$ ***von unbekannter sterischer Zugehörigkeit.***

4-Nitro-α-äthyl-zimtsäure $C_{11}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Nitro-benzaldehyd, buttersaurem Natrium und Buttersäureanhydrid (Vorländer, Priv.-Mitt.). — Nadeln (aus Benzol). F: 170°. — Das Natriumsalz und das Kaliumsalz treten in krystallinisch-flüssigem Zustand auf (V., *B.* **43**, 3128).

7. ***β-Phenyl-α-butylen-α-carbonsäure, β-Äthyl-zimtsäure*** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5):CH \cdot CO_2H$.

a) ***Höherschmelzende β-Äthyl-zimtsäure, β-Äthyl-trans-zimtsäure*** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5):CH \cdot CO_2H$ *(S. 624)*. Plättchen oder Nadeln (aus 45%igem Alkohol). F: 95,5° (Stoermer, Grimm, Laage, *B.* **50**, 961, 970). Löslich in Schwefelkohlenstoff; 100 g Benzol lösen bei 20° 44,5 g, 100 g Petroläther bei 19° 1,7 g. Eigenschaften von Gemischen mit Allo-β-äthyl-zimtsäure: St., G., L. — Lagert sich in Benzol bei Einw. von ultraviolettem Licht zum Teil in Allo-β-äthyl-zimtsäure um.

Methylester $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5):CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 624)*. Kp_8: 130°; Kp_{15}: 141—142° (Stoermer, Grimm, Laage, *B.* **50**, 972); Kp_{757}: 265—266° (korr.) (Posner, *J. pr.* [2] **82**, 439).

Äthylester $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Kp_{755}: 269—271° (unkorr.); Kp_{20}: 157° (korr.) (Posner, *J. pr.* [2] **82**, 439).

Amid $C_{11}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5):CH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Ligroin + Benzol). F: 104° (Stoermer, Grimm, Laage, *B.* **50**, 972). Die Löslichkeit in Ligroin beträgt bei 16,5° 0,07%.

b) ***Niedrigerschmelzende β-Äthyl-zimtsäure, β-Äthyl-cis-zimtsäure, Allo-β-äthyl-zimtsäure*** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5):CH \cdot CO_2H$. *B.* Bei Einw. von ultraviolettem Licht auf eine Lösung der höherschmelzenden β-Äthyl-zimtsäure in Benzol; Trennung über das basische Kupfersalz, das in Äther schwerer löslich ist als das entsprechende Salz der höherschmelzenden β-Äthyl-zimtsäure (Stoermer, Grimm, Laage, *B.* **50**, 971). — Platten (aus Ligroin oder Petroläther). F: 93—93,5°; 100 g Benzol lösen bei 20° 21—22 g, 100 g Petroläther bei 19° 0,7 g (St., Gr., L.). — Gibt bei Einw. von etwa 100%iger Schwefelsäure 1-Äthyl-inden-(1)-on-(3) (St., L., *B.* **50**, 984).

Methylester $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5):CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Kp_8: 122—123°; Kp_{17}: 135° bis 136° (Stoermer, Grimm, Laage, *B.* **50**, 972).

Amid $C_{11}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5):CH \cdot CO \cdot NH_2$. Blättchen (aus Ligroin); wird aus Benzol je nach den Bedingungen in Tafeln oder Nadeln erhalten. F: 101° (Stoermer, Grimm, Laage, *B.* **50**, 973). In Benzol schwerer löslich als das Amid der höherschmelzenden β-Äthyl-zimtsäure. Die Löslichkeit in Ligroin beträgt bei 15,6° 0,007%.

8. ***γ-Phenyl-β-butylen-β-carbonsäure, α.β-Dimethyl-zimtsäure*** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3):C(CH_3) \cdot CO_2H$.

a) ***Feste α.β-Dimethyl-zimtsäure*** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3):C(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von β-Oxy-α-methyl-β-phenyl-buttersäureäthylester mit 85%iger Ameisensäure erhält man eine geringe Menge feste α.β-Dimethyl-zimtsäure und größere Mengen Äthylester, der beim Kochen mit Kalilauge flüssige α.β-Dimethyl-zimtsäure und kleinere Mengen feste α.β-Dimethyl-zimtsäure liefert (RUPE, STEIGER, FIEDLER, *B.* **47**, 69)[1]). — Nadeln (aus Gasolin). F: 112—113°. Leicht löslich außer in kaltem Wasser und kaltem Gasolin. — Beim Erhitzen auf 202° beginnt CO_2-Abspaltung. Geschwindigkeit der CO_2-Abspaltung zwischen 202° und 312°: R., ST., F., *B.* **47**, 64. Bei Reduktion des Natriumsalzes in wäßr. Lösung mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium entsteht α.β-Dimethyl-hydrozimtsäure.

Äthylester $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3):C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. o. bei der festen α.β-Dimethyl-zimtsäure. Entsteht auch beim Erwärmen des Silbersalzes der festen α.β-Dimethyl-zimtsäure mit Äthyljodid und wenig Alkohol im Einschlußrohr auf 100° (RUPE, STEIGER, FIEDLER, *B.* **47**, 70). Aus der festen α.β-Dimethyl-zimtsäure durch Einw. von Alkohol und Schwefelsäure (v. AUWERS, *A.* **413**, 277). — Gelbe Flüssigkeit. Kp_{12}: 130° (R., ST., F.; v. AU.). $D_4^{15,2}$: 1,0202; $n_\alpha^{15,2}$: 1,5162; $n_D^{15,2}$: 1,521; $n_\beta^{15,2}$: 1,533[2]) (v. AU.).

b) ***Flüssige α.β-Dimethyl-zimtsäure*** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3):C(CH_3) \cdot CO_2H$. Sterische Einheitlichkeit fraglich. — *B.* s. o. bei der festen α.β-Dimethyl-zimtsäure. — Öl. Geht bei ca. 0,1 mm Druck ohne Zersetzung bei ca. 100—110° über (RUPE, STEIGER, FIEDLER, *B.* **47**, 69). — Beim Erhitzen auf 131° beginnt CO_2-Abspaltung. Geschwindigkeit der CO_2-Abspaltung zwischen 131° und 312°: R., ST., F., *B.* **47**, 64. Bei Reduktion des Natriumsalzes in wäßr. Lösung mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium entsteht α.β-Dimethyl-hydrozimtsäure. Bei Einw. von Chlorwasserstoff unter Kühlung entsteht β-Chlor-α.β-dimethyl-hydrozimtsäure.

l-Menthylester $C_{21}H_{30}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3):C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. Wurde nicht ganz rein erhalten. — Kp_{14}: 198° (RUPE, STEIGER, FIEDLER, *B.* **47**, 71).

9. ***β-Methyl-α-phenyl-α-propylen-α-carbonsäure, β.β-Dimethyl-α-phenyl-acrylsäure, β.β-Dimethyl-atropasäure*** $C_{11}H_{12}O_2 = (CH_3)_2C:C(C_6H_5) \cdot CO_2H$ *(S. 624)*. *B.* Aus Dimethylbrenztraubensäureäthylester und Benzol in konz. Schwefelsäure zwischen —10° und 0° (RAMART-LUCAS, *C. r.* **154**, 1618; *A. ch.* [8] **30**, 411).

Chlorid $C_{11}H_{11}OCl = (CH_3)_2C:C(C_6H_5) \cdot COCl$. *B.* Aus Dimethylatropasäure und Thionylchlorid (BLAISE, HERMAN, *A. ch.* [8] **23**, 540). — Kp_{11}: 120,5°.

10. ***β-p-Tolyl-α-propylen-α-carbonsäure, β-p-Tolyl-crotonsäure, 4.β-Dimethyl-zimtsäure*** $C_{11}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2H$.

a) ***Höherschmelzende 4.β-Dimethyl-zimtsäure*** $C_{11}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2H$ *(S. 624)*. *B.* {Man kondensiert Methyl-p-tolyl-keton mit Bromessigester und Zink .... (MAZURewitsch, Ж. **41**, 58; *C.* **1909** I, 1233)}; die Wasserabspaltung aus β-Oxy-β-p-tolyl-buttersäureäthylester kann auch durch Kochen mit Phosphoroxychlorid in Benzol bewerkstelligt werden; der so gewonnene 4.β-Dimethyl-zimtsäureäthylester liefert beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge höherschmelzende 4.β-Dimethyl-zimtsäure und geringe Mengen der aus höherschmelzender und niedrigerschmelzender 4.β-Dimethyl-zimtsäure bestehenden Doppelverbindung (vom Schmelzpunkt 93°; s. u.) (LINDENBAUM, *B.* **50**, 1272; vgl. STOERMER, GRIMM, LAAGE, *B.* **50**, 975). Durch Einw. von Acetylchlorid auf die Doppelverbindung vom Schmelzpunkt 93° (LI.). — Krystalle (aus Ligroin oder Alkohol). F: 134° (LI.), 135° (ST., GR., L.). Die Schmelze ist krystallinisch-flüssig (SCHROETER, *B.* **41**, 9; ST., GR., L.). Bei 20° lösen 100 g Benzol 2,6 g, 100 g Petroläther 0,12 g; ist leichter löslich in Alkohol (ST., GR., L., *B.* **50**, 961, 975). — Geht in Benzol bei Einw. von ultraviolettem Licht zum Teil in niedrigerschmelzende 4.β-Dimethyl-zimtsäure über (ST., GR., L.). — Das Bariumsalz ist viel schwerer löslich als das der niedrigerschmelzenden Form (ST., GR., L.).

Doppelverbindung aus höherschmelzender und niedrigerschmelzender 4.β-Dimethyl-zimtsäure. Prismen (aus Petroläther). F: 93° (LI.), 94—96° (ST., GR., L.). Läßt sich bei langsamem Verdunsten der Lösung in Petroläther, weniger gut bei Verwendung der Lösung in verd. Alkohol, in die Komponenten zerlegen (ST., GR., L.).

Methylester $C_{12}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 624)*. Blättchen (aus verd. Aceton). F: 45—45,5°; Kp_{17}: 157° (STOERMER, GRIMM, LAAGE, *B.* **50**, 976). $D_4^{20,1}$: 1,0145; $n_\alpha^{20,1}$: 1,5339; $n_D^{20,1}$: 1,541; $n_\beta^{20,1}$: 1,5593 (v. AUWERS, *A.* **413**, 275).

---

[1]) Vgl. dazu die abweichenden Angaben von v. BRAUN, *A.* **451**, 47.

[2]) n_β ist im Original durch Druckfehler entstellt und wurde aus dem Wert für $M_\beta - M_\alpha$ berechnet.

Äthylester $C_{13}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 624)*. Hellgelbes Öl. Kp_{14}: 158—159° (LINDENBAUM, *B.* **50**, 1272).

Amid $C_{11}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3):CH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Benzol). F: 131—132° (STOERMER, GRIMM, LAAGE, *B.* **50**, 976). Löslich in Benzol zu ca. 0,5%; leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, fast unlöslich in CS_2 und Ligroin. — Einw. von ultraviolettem Licht: ST., GR., L.

b) ***Niedrigerschmelzende 4.β-Dimethyl-zimtsäure, Allo-4.β-dimethyl-zimtsäure*** $C_{11}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2H$. *B.* s. auch S. 260 bei der höherschmelzenden 4.β-Dimethyl-zimtsäure. Entsteht bei Einw. von ultraviolettem Licht auf eine Lösung der höherschmelzenden 4.β-Dimethyl-zimtsäure in Benzol (STOERMER, GRIMM, LAAGE, *B.* **50**, 975). — Platten (aus Petroläther), Blätter (aus 50%igem Alkohol). F: 117,5—118°; bei 20° lösen 100 g Benzol 11,8 g, 100 g Petroläther 0,45 g (ST., GR., L.). — Bei Einw. von Acetylchlorid auf die niedrigerschmelzende 4.β-Dimethyl-zimtsäure (in Form ihrer Doppelverbindung mit der höherschmelzenden Form, S. 260) entsteht die höherschmelzende 4.β-Dimethyl-zimtsäure (LINDENBAUM, *B.* **50**, 1272).

Methylester $C_{12}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Kp_{17}: 144—145° (STOERMER, GRIMM, LAAGE, *B.* **50**, 976).

Amid $C_{11}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3):CH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Über die Bildung durch Einw. von ultraviolettem Licht auf das Amid der höherschmelzenden 4.β-Dimethyl-zimtsäure vgl. STOERMER, GRIMM, LAAGE, *B.* **50**, 976. Wird aus Allo-4.β-dimethyl-zimtsäure über das Säurechlorid dargestellt (ST., G., L.) — Nadeln (aus Ligroin). F: 106°. Löslich in heißem Wasser; im allgemeinen leichter löslich als das Amid der höherschmelzenden 4.β-Dimethyl-zimtsäure.

11. ***α-p-Tolyl-α-propylen-β-carbonsäure, α-Methyl-β-p-tolyl-acrylsäure, 4.α-Dimethyl-zimtsäure*** $C_{11}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Man läßt p-Toluylaldehyd auf Propionsäuremethylester in Gegenwart von Natrium unter Kühlung einwirken und verseift den entstandenen 4.α-Dimethyl-zimtsäuremethylester (v. AUWERS, *A.* **413**, 268). — Nadeln (aus Methanol). F: 169—170°.

Methylester $C_{12}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* s. o. bei 4.α-Dimethyl-zimtsäure (v. AUWERS, *A.* **413**, 268). — Kp_{14}: 151°. $D_4^{18,8}$: 1,0502. $n_\alpha^{18,3}$: 1,5564; $n_D^{18,8}$: 1,564; $n_\beta^{18,8}$: 1,5843; $n_\gamma^{18,8}$: 1,6036.

12. ***β-[2.5-Dimethyl-phenyl]-acrylsäure, 2.5-Dimethyl-zimtsäure*** $C_{11}H_{12}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ *(S. 624)*. *B.* Man läßt 2.5-Dimethyl-benzaldehyd auf Essigester in Gegenwart von Natrium unter Kühlung einwirken und verseift den entstandenen 2.5-Dimethyl-zimtsäureester (GATTERMANN, *A.* **393**, 220). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 128,5°.

13. ***1-Benzyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)*** $C_{11}H_{12}O_2 =$  *B.* Man erhitzt 1-Benzyl-1-benzoyl-cyclopropan mit Natriumamid in feuchtem Benzol und verseift das entstandene 1-Benzyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-amid mit siedender alkoholischer Kalilauge (HALLER, BENOIST, *C. r.* **154**, 1570). — Würfelförmige Krystalle. F: 103°. Löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Petroläther.

Amid $C_{11}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_2H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* s. o. bei 1-Benzyl-cyclopropan-carbonsäure-(1) (HALLER, BENOIST, *C. r.* **154**, 1570). — F: 84°.

14. ***5.6.7.8-Tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(1), 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthoesäure-(1), ar. Tetrahydro-α-naphthoesäure*** $C_{11}H_{12}O_2 =$  .

Nitril $C_{11}H_{11}N = C_{10}H_{11} \cdot CN$ *(S. 625)*.

S. 625, Z. 13 v. u. statt „Kp: 277—279°" lies „Kp_{21}: 277—279°".

15. ***1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(1), 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthoesäure-(1), ac. Tetrahydro-α-naphthoesäure*** $C_{11}H_{12}O_2 =$  . **Inaktive Form** *(S. 626)*. *B.* Durch Reduktion von α-Naphthoesäure mit Natrium und siedendem Alkohol; man entfernt gleichzeitig entstandene Dihydro-α-naphthoesäure durch Behandeln mit Kaliumpermanganat (KAY, MORTON, *Soc.* **105**, 1571).

— Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4{,}4\times10^{-5}$ (aus der elektrischen Leitfähigkeit berechnet) (DERICK, KAMM, *Am. Soc.* **39**, 395).

Äthylester $C_{13}H_{16}O_2 = C_{10}H_{11}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp_{747}: 279° (KAY, MORTON, *Soc.* **105**, 1572).

1-Brom-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(1)-äthylester $C_{13}H_{15}O_2Br = C_6H_4\langle^{CBr(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2}_{CH_2\text{———}CH_2}$. *B.* Man erwärmt 1 Mol ac. Tetrahydro-α-naphthoesäure mit 1,2 Mol Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad, versetzt das Reaktionsgemisch vorsichtig mit 1,2 Mol Brom, erwärmt es auf 50—60° und gießt es dann unter schwacher Kühlung in Alkohol (KAY, MORTON, *Soc.* **105**, 1573). — Gelbliches Öl, riecht ähnlich wie Bromessigester. Kp_{20}: 208° (Zers.). — Liefert beim Eingießen in auf 180° erhitztes Diäthylanilin 3.4-Dihydronaphthoesäure-(1)-äthylester.

1.2-Dibrom-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(1), Dibromid der 3.4-Dihydronaphthoesäure-(1) $C_{11}H_{10}O_2Br_2 = C_6H_4\langle^{CBr(CO_2H)\cdot CHBr}_{CH_2\text{———}CH_2}$ *(S. 626)*. Gibt mit 5%iger Kalilauge bei Zimmertemperatur 1.2-Dioxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(1) (KAMM, MCCLUGAGE, *Am. Soc.* **38**, 429).

2.3-Dibrom-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(1), Dibromid der 1.4-Dihydronaphthoesäure-(1) $C_{11}H_{10}O_2Br_2 = C_6H_4\langle^{CH(CO_2H)\cdot CHBr}_{CH_2\text{———}CHBr}$ *(S. 626)*. Gibt mit 5%iger Kalilauge bei Zimmertemperatur α-Naphthoesäure und wenig Naphthalin (KAMM, MCCLUGAGE, *Am. Soc.* **38**, 428).

16. ***1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(2), 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthoesäure-(2), ac. Tetrahydro-β-naphthoesäure*** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_4\langle^{CH_2\cdot CH\cdot CO_2H}_{CH_2\cdot CH_2}$. **Inaktive Form** *(S. 627)*. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2{,}5\times10^{-5}$ (aus der elektrischen Leitfähigkeit berechnet) (DERICK, KAMM, *Am. Soc.* **39**, 395).

l-Menthylester $C_{21}H_{30}O_2 = C_{10}H_{11}\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. Kp_{11}: 218° (RUPE, *A.* **373**, 125). $[\alpha]_D^{\nu}$: —53,0° (in Benzol; p = 9,9).

1.2-Dibrom-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(2), Dibromid der 3.4-Dihydronaphthoesäure-(2) $C_{11}H_{10}O_2Br_2 = C_6H_4\langle^{CHBr\cdot CBr\cdot CO_2H}_{CH_2\text{—}CH_2}$. *B.* Aus 3.4-Dihydro-naphthoesäure-(2) und Brom in Chloroform unter Kühlung und Lichtabschluß (DERICK, KAMM, *Am. Soc.* **38**, 415). — Krystalle. F: 190° (Zers.). — Bei Einw. von Zinkstaub und Eisessig erhält man 3.4-Dihydro-naphthoesäure-(2). Mit kalter 5%iger Kalilauge entsteht 1.2-Dioxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(2).

2.3-Dibrom-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(2), Dibromid der 1.4-Dihydronaphthoesäure-(2) $C_{11}H_{10}O_2Br_2 = C_6H_4\langle^{CH_2\cdot CBr\cdot CO_2H}_{CH_2\cdot CHBr}$ *(S. 627)*. F: 210° (Zers.) (DERICK, KAMM, *Am. Soc.* **38**, 403). — Bei Einw. von Zinkstaub in Eisessig entsteht 1.4-Dihydronaphthoesäure-(2). Gibt mit 5%iger Sodalösung oder 5%iger Kalilauge Naphthoesäure-(2).

3.4-Dibrom-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(2), Dibromid der 1.2-Dihydronaphthoesäure-(2) $C_{11}H_{10}O_2Br_2 = C_6H_4\langle^{CH_2\text{—}CH\cdot CO_2H}_{CHBr\cdot CHBr}$. *B.* Aus 1.2-Dihydro-naphthoesäure-(2) und Brom in Chloroform (DERICK, KAMM, *Am. Soc.* **38**, 403, 415). — F: 172° (Zers.). — Beim Behandeln mit Zinkstaub in Eisessig entsteht 1.2-Dihydro-naphthoesäure-(2). Durch Einw. von 5%iger Sodalösung erhält man das Lacton der 3-Brom-4-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(2).

17. ***Hydrindyl-(1)-essigsäure*** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_4\langle^{CH\text{—}CH_2\cdot CO_2H}_{CH_2\text{———}CH_2}$. *B.* Man reduziert Hydrindyliden-(1)-essigsäureäthylester in Methanol mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium und verseift den entstandenen Hydrindyl-(1)-essigsäureäthylester mit wäßrig-alkoholischem Alkali (v. BRAUN, DANZIGER, KOEHLER, *B.* **50**, 59). — Blättchen (aus Petroläther). F: 60—61°. Leicht löslich.

Äthylester $C_{13}H_{16}O_2 = C_9H_9\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. o. bei Hydrindyl-(1)-essigsäure. — Angenehm riechendes Öl. Kp_{12}: 149—150° (v. BRAUN, DANZIGER, KOEHLER, *B.* **50**, 59). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 1-[β-Oxy-äthyl]-hydrinden.

Chlorid $C_{11}H_{11}OCl = C_9H_9 \cdot CH_2 \cdot COCl$. Kp_{11}: 146° (v. BRAUN, DANZIGER, KOEHLER, *B.* **50**, 60).

Amid $C_{11}H_{13}ON = C_9H_9 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. F: 90° (v. BRAUN, DANZIGER, KOEHLER, *B.* **50**, 60). Leicht löslich. — Gibt mit Alkalihypobromit-Lösung 1-Aminomethyl-hydrinden.

Hydrazid $C_{11}H_{14}ON_2 = C_9H_9 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 113° (v. BRAUN, DANZIGER, KOEHLER, *B.* **50**, 61). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther, kaum löslich in Ligroin und Petroläther. — Hydrochlorid. F: 208°.

18. ***1-Methyl-hydrinden-carbonsäure-(2)*** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_4\langle \begin{matrix} CH(CH_3) \\ CH_2 \end{matrix} \rangle CH \cdot CO_2H$.

Inakt. Äthylester $C_{13}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_9H_8 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Kp_{11}: 150—151° (v. BRAUN, DANZIGER, KOEHLER, *B.* **50**, 63). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 1-Methyl-2-oxymethyl-hydrinden.

Inakt. Chlorid $C_{11}H_{11}OCl = CH_3 \cdot C_9H_8 \cdot COCl$. Kp_{20}: 150° (v. BRAUN, DANZIGER, KOEHLER, *B.* **50**, 62).

Inakt. Amid $C_{11}H_{13}ON = CH_3 \cdot C_9H_8 \cdot CO \cdot NH_2$. F: 130° (v. BRAUN, DANZIGER, KOEHLER, *B.* **50**, 62). Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Gibt mit Alkalihypobromit-Lösung 2-Amino-1-methyl-hydrinden.

4. Carbonsäuren $C_{12}H_{14}O_2$.

1. ***ε-Phenyl-β (oder δ)-amylen-β-carbonsäure*** $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2H$ oder $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

***δ.ε* (oder *β.γ*)-Dibrom-ε-phenyl-β (oder δ)-amylen-β-carbonsäuremethylester, Dibromid des α-Cinnamal-propionsäuremethylesters** $C_{13}H_{14}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ oder $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CHBr \cdot CBr(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Brom auf α-Cinnamal-propionsäuremethylester in Schwefelkohlenstoff (MACLEOD, *Am.* **44**, 346). — Nadeln (aus Ligroin + Äther). F: 81°. — Verhalten gegen Kaliumpermanganat in Aceton: M. Macht aus alkoh. Kaliumjodid-Lösung in der Kälte Jod frei.

2. ***β-Phenyl-α-amylen-α-carbonsäure, β-Propyl-zimtsäure*** $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5):CH \cdot CO_2H$.

a) ***Höherschmelzende β-Propyl-zimtsäure*** $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5):CH \cdot CO_2H$ *(S. 628)*. F: 94° (STOERMER, GRIMM, LAAGE, *B.* **50**, 973). Bei 18° lösen 100 g Benzol 14,6 g, 100 g Petroläther 1,5 g. — Lagert sich in Benzol bei Einw. von ultraviolettem Licht in die niedrigerschmelzende β-Propyl-zimtsäure um. Gibt mit der niedrigerschmelzenden β-Propyl-zimtsäure eine bei 59—60° schmelzende Doppelverbindung. — Das Kupfersalz ist in Äther leichter löslich als das Kupfersalz der niedrigerschmelzenden Säure.

Amid $C_{12}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5):CH \cdot CO \cdot NH_2$ [1]). Nadeln (aus Ligroin). F: 98,5° (STOERMER, GRIMM, LAAGE, *B.* **50**, 974). Die Löslichkeit in Ligroin beträgt bei 33° 0,3%.

b) ***Niedrigerschmelzende β-Propyl-zimtsäure, Allo-β-propyl-zimtsäure*** $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5):CH \cdot CO_2H$. *B.* Bei Einw. von ultraviolettem Licht auf eine Lösung der höherschmelzenden β-Propyl-zimtsäure in Benzol (STOERMER, GRIMM, LAAGE, *B.* **50**, 974). — Blättchen (aus Wasser), Nadeln (aus Petroläther oder sehr verd. Alkohol). F: 86,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und CS_2; 100 g Benzol lösen bei 22° 58 g, 100 g Petroläther bei 18° 4,5 g.

Amid $C_{12}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5):CH \cdot CO \cdot NH_2$ [1]). Blättchen (aus Ligroin). F: 100° bis 101° (STOERMER, GRIMM, LAAGE, *B.* **50**, 974). Die Löslichkeit in Ligroin beträgt bei 33° 0,2%.

3. ***γ-Methyl-α-phenyl-α-butylen-β-carbonsäure, α-Isopropyl-zimtsäure*** $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Diese Konstitution kommt vielleicht einer Säure zu, die in geringer Menge aus Benzaldehyd, Isovaleriansäureanhydrid und isovaleriansaurem Natrium bei 100—105° entsteht (SCHAARSCHMIDT, GEORGEACOPOL, HERZENBERG, *B.* **51**, 1060, 1064). — Blättchen oder Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 118,5°.

4. ***γ-p-Tolyl-β-butylen-α-carbonsäure, γ-Methyl-γ-p-tolyl-isocrotonsäure*** $C_{12}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3):CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben ihrem Äthylester aus

[1]) Vgl. hierzu indessen nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1910] JOHNSON, KON, *Soc.* **1926**, 2750.

dem Äthylester der β-p-Toluyl-propionsäure und Methylmagnesiumjodid in Äther (RUPE, STEINBACH, *B.* **44**, 584). — Blättchen (aus Benzin). F: 86—87°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Wasser und Petroläther. — Liefert beim Kochen mit 10%iger Schwefelsäure das Lacton der γ-Oxy-γ-p-tolyl-n-valeriansäure (Syst. No. 2463).

5. ***γ-p-Tolyl-β-butylen-β-carbonsäure, 4.α.β-Trimethyl-zimtsäure*** $C_{12}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3):C(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von β-Oxy-α-methyl-β-p-tolyl-buttersäureäthylester mit 85%iger Ameisensäure entsteht 4.α.β-Trimethyl-zimtsäureäthylester neben kleineren Mengen 4.α.β-Trimethyl-zimtsäure; der Äthylester wird durch Kochen mit Kalilauge verseift (RUPE, STEIGER, FIEDLER, *B.* **47**, 73). — Rhombisch. Weiche Nadeln (aus Gasolin), Plättchen (aus verd. Alkohol). F: 163°. — Liefert in neutraler wäßriger Lösung bei Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium α-Methyl-β-p-tolyl-buttersäure.

Äthylester $C_{14}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3):C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. o. bei 4.α.β-Trimethyl-zimtsäure. Entsteht auch aus dem Silbersalz der 4.α.β-Trimethyl-zimtsäure und Äthyljodid in Äther (v. AUWERS, *A.* **413**, 278). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{10}: 149—149,5° (korr.) (v. AU.); Kp_{11}: 141—141,5° (RUPE, STEIGER, FIEDLER, *B.* **47**, 73). $D_4^{15,7}$: 1,0024; $n_\alpha^{15,4}$: 1,5148; $n_D^{15,4}$: 1,519; $n_\beta^{15,4}$: 1,5319; $n_\gamma^{15,4}$: 1,5429 (v. AU.).

6. ***β-[2.4-Dimethyl-phenyl]-α-propylen-α-carbonsäure, 2.4.β-Trimethyl-zimtsäure*** $C_{12}H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2H$. *B.* Man kocht β-Oxy-β-[2.4-dimethyl-phenyl]-buttersäure mit Calciumcarbonat und Wasser (MAZUREWITSCH, *Ж.* **46**, 18; *C.* **1914** I, 1999). — $Ca(C_{12}H_{13}O_2)_2$.

7. ***1 (oder 8)-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(8 oder 1)*** $C_{12}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_{10}H_{10} \cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Substanzen bei der Reduktion von Naphthalsäureanhydrid mit Wasserstoff in Gegenwart von sauerstoffhaltigem Platinschwarz in Eisessig (WILLSTÄTTER, JAQUET, *B.* **51**, 775). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 150°. Leicht löslich in Äther und Benzol, sehr wenig in Petroläther, fast unlöslich in kaltem Wasser.

8. ***β-[Hydrindyl-(2)]-propionsäure*** $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt [Hydrindyl-(2)-methyl]-malonsäure auf 190° (KENNER, *Soc.* **105**, 2695). — Tafeln (aus Benzol + Petroläther). F: 120°. — Salze: K.

5. β-Äthyl-δ-phenyl-γ-butylen-α-carbonsäure, β-Styryl-n-valeriansäure $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Amid $C_{13}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus β-Äthyl-β-styryl-isobernsteinsäure-monoamid beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (MACLEOD, *Am.* **44**, 349). — Nadeln (aus Äther). F: 101°.

6. 1.2.2-Trimethyl-3-β-phenäthyl-cyclopentan-carbonsäure-(1), Benzylcampholsäure, Dihydro-benzalcampholsäure $C_{17}H_{24}O_2$ =

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot HC \cdot C(CH_3)_2$ / H_2C——CH_2 \ $C(CH_3) \cdot CO_2H$

Rechtsdrehende Form. *B.* Durch Reduktion von rechtsdrehender Benzalcampholsäure (S. 274) in verd. Alkohol mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickelpulver oder kolloidalem Palladium (RUPE, BLECHSCHMIDT, *B.* **51**, 178). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 119—119,5° (R., B.). $[\alpha]_D^{20}$: +55,39° (in Benzol; p = 10) (R., SULGER, *Helv.* **6**, 261). Rotationsdispersion: R., S.

Methylester $C_{18}H_{26}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_5H_5(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 44° (RUPE, BLECHSCHMIDT, *B.* **51**, 179). Kp_{13}: 196—197° (R., B.). $[\alpha]_D^{20}$: +49,38° (in Benzol; p = 10) (R., SULGER, *Helv.* **6**, 261). Rotationsdispersion: R., S.

1.2.2-Trimethyl-3-[α (oder β)-brom-β-phenyl-äthyl]-cyclopentan-carbonsäure-(1), Hydrobromid der Benzalcampholsäure, Bromphenylhomocampholsäure $C_{17}H_{23}O_2Br = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot C_5H_5(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ oder $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot C_5H_5(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ *(S. 632)*. Zur Konstitution vgl. RUPE, BLECHSCHMIDT, *B.* **51**, 172. — *B.* Bei 4-monatiger Einw. von Bromwasserstoff auf Benzal-d-campher in Eisessig bei Zimmertemperatur (R., B.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 139°.

1.2.2-Trimethyl-3-[α.β-dibrom-β-phenyl-äthyl]-cyclopentan-carbonsäure-(1), Dibromid der Benzalcampholsäure $C_{17}H_{22}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_5H_5(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus rechtsdrehender Benzalcampholsäure und 1 Mol Brom in Chloroform im

Sonnenlicht unter Eiskühlung (RUPE, BLECHSCHMIDT, *B.* **51**, 177). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 161°. — Gibt beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge das Lacton $C_8H_{14}\begin{cases}CH\\CO\end{cases}\!\!>\!O\!<\!CHBr\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2464) (R., BL.; vgl. R., SULGER, *Helv.* **6**, 438).

7. 1.2.2-Trimethyl-3-[α-benzyl-propyl]-cyclopentan-carbonsäure-(1), Äthyl-benzyl-campholsäure $C_{19}H_{28}O_2$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot HC\cdot C(CH_3)_2\!<\!\begin{matrix}H_2C\!-\!CH_2\\|\quad\quad|\end{matrix}\!>\!C(CH_3)\cdot CO_2H$.

Amid $C_{19}H_{29}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot C_5H_5(CH_3)_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man erhitzt 3-Äthyl-3-benzyl-d-campher mit Natriumamid in Xylol auf 170° (HALLER, LOUVRIER, *A. ch.* [9] **9**, 227). — Krystalle. F: 181°. Kp_{12}: 230—240°. Löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Äther.

6. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_2$.

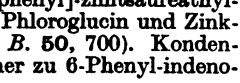
1. Phenylpropiolsäure $C_9H_6O_2 = C_6H_5\cdot C\!:\!C\cdot CO_2H$ *(S. 633)*. *Darst.* [25 g *α.β*-Dibrom-*β*-phenyl-propionsäureäthylester werden .... PERKIN, *Soc.* **45**, 172]; vgl. a. BUCHER, *Am. Soc.* **32**, 216; PHILIPPI, SPENNER, *M.* **36**, 108; BOGERT, MARCUS, *Am. Soc.* **41**, 88 Anm. 1). — Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1022,0 kcal/Mol (MOUREU, ANDRÉ, *C. r.* **157**, 897; *A. ch.* [9] **1**, 125). Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: STEWART, *Soc.* **91**, 202; LEY, v. ENGELHARDT, *Ph. Ch.* **74**, 58; STOBBE, EBERT, *B.* **44**, 1290; PURVIS, *Soc.* **107**, 968; MACBETH, STEWART, *Soc.* **111**, 838. Fluorescenzspektrum der alkoh. Lösung: L., v. E., *Ph. Ch.* **74**, 56. Löslichkeit (Mol/l Lösung) bei 25° in Chloroform: 0,789, Tetrachlorkohlenstoff: 0,227, Tetrachloräthan: 0,718, Pentachloräthan: 0,410, Trichloräthylen: 0,382 und Tetrachloräthylen: 0,324 (HERZ, RATHMANN, *Z. El. Ch.* **19**, 888). Dichte und Viscosität von Lösungen in Methanol und Isoamylacetat: HILDITCH, DUNSTAN, *Z. El. Ch.* **17**, 931. Dichte und Brechungsindex einer ca. 10%igen alkoh. Lösung: MOUREU, MULLER, VARIN, *A. ch.* [9] **2**, 275. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser zwischen 0° und 65°: SPRINGER, JONES, *Am.* **48**, 433; in Alkohol zwischen 15° und 35°: LLOYD, WIESEL, JONES, *Am. Soc.* **38**, 126. Elektrische Doppelbrechung benzolischer Lösungen: LIPPMANN, *Z. El. Ch.* **17**, 15. Magnetische Rotation einer ca. 10%igen alkoholischen Lösung: MOU., MU., V., *C. r.* **157**, 681; *A. ch.* [9] **2**, 275.

Elektrolytische Oxydation: VANZETTI, *G.* **46** I, 55; *R. A. L.* [5] **24** II, 533. Bei der katalytischen Reduktion von Phenylpropiolsäure mit 1 Mol Wasserstoff in neutraler wäßriger Lösung ist die Ausbeute an cis-Zimtsäure und die Geschwindigkeit der Reaktion bei Verwendung von kolloidalem Platin geringer als bei Verwendung von kolloidalem Palladium (PAAL, SCHWARZ, *B.* **51**, 640; vgl. P., HARTMANN, *B.* **42**, 3930). Bei Reduktion mit 2 Mol Wasserstoff in Gegenwart von Nickel oder Kobalt entsteht Hydrozimtsäure (KELBER, *B.* **49**, 59, 60). Wird durch Zinkstaub und verd. Essigsäure unter Zusatz einer Spur Platinchlorid (E. FISCHER, *A.* **386**, 385) oder durch Zinkstaub und Natronlauge oder Ammoniak (F., *A.* **394**, 361) zu trans-Zimtsäure reduziert. Phenylpropiolsäure wird durch eine alkal. Suspension von Chromohydroxyd in Hydrozimtsäure übergeführt (TRAUBE, PASSARGE, *B.* **49**, 1697). Gibt mit Jodwasserstoff in Benzol, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff Allo-*β*-jodzimtsäure (JAMES, *Soc.* **103**, 1372). Beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,5) bei —20° entsteht 4-Nitro-phenylpropiolsäure; bei 0° entsteht außerdem eine geringe Menge 2-Nitrophenylpropiolsäure (REICH, *C. r.* **162**, 129). Liefert beim Erhitzen mit Natriumsulfit und Wasser im Einschlußrohr auf 100° das Dinatriumsalz der *β*-Sulfo-zimtsäure neben etwas Phenylacetylen (LASAUSSE, *C. r.* **156**, 147; *Bl.* [4] **13**, 895). Gibt beim Erhitzen mit 3 Mol Phosphorpentachlorid auf 200—210° das Chlorid der bei 121° schmelzenden *α.β*-Dichlorzimtsäure, 1.2-Dichlor-inden-(1)-on-(3) und 2.2.3.3-Tetrachlor-hydrindon-(1) (CLARKE, *Soc.* **97**, 895). Beim Erhitzen mit Arsentrichlorid oder Arsentribromid entstehen halogen- und arsenhaltige Verbindungen, die bei der Einw. von verd. Kalilauge in das in Wasser schwer lösliche saure Kaliumsalz der „Arsenophenylpropiolsäure" übergehen (HEINEMANN, D. R. P. 291614; *C.* **1916** I, 956; *Frdl.* **12**, 844; vgl. a. E. FISCHER, *A.* **403**, 106); über deren physiologisches Verhalten vgl. JOACHIMOGLU, *Ar. Pth.* **78**, 12. Aus Phenylpropiolsäure und Thioharnstoff entsteht beim Zusammenschmelzen oder beim Kochen in Aceton, im ersten Fall nur in geringer Menge, *β*-Guanylmercapto-zimtsäure (Syst. No. 1081) (E. FISCHER, BRIEGER, *B.* **47**, 2471). — $NH_4C_9H_5O_2$. Schwach riechendes Pulver. Sehr leicht löslich in Methanol, schwer in Alkohol, unlöslich in Chloroform, Benzol, Aceton und Äther (McMASTER, WRIGHT,

Am. Soc. **40**, 693). Spaltet beim Erwärmen auf 50° langsam Ammoniak ab. Wird durch feuchte Luft oder Wasser langsam zersetzt.

Methylester $C_{10}H_8O_2 = C_6H_5 \cdot C{:}C \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 634)*. F: 26° (MOUREU, ANDRÉ, *A. ch.* [9] **1**, 127). Krystallisationsgeschwindigkeit: PADOA, *R. A. L.* [5] **28** II, 241. Schmelzwärme eines bei 18° schmelzenden Präparats: 22,9 cal/g (P.). D_4^{25}: 1,0830 (MOU., MULLER, VARIN, *A. ch.* [9] **2**, 276). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 7478 cal/g (MOU., A., *C. r.* **157**, 897; *A. ch.* [9] **1**, 127). n_D^{25}: 1,5618 (MOU., MU., V.). Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **11**, 640; *A. ch.* [8] **29**, 238. Magnetische Rotation: MOU., MU., V., *C. r.* **157**, 681; *A. ch.* [9] **2**, 276. — Beim Erwärmen mit Natriumbisulfit in wäßrig-methylalkoholischer Lösung im Einschlußrohr auf 100° entsteht das Natriumsalz des β-Sulfo-zimtsäuremethylesters; bei längerem Kochen mit wäßr. Natriumsulfit-Lösung entstehen die neutralen Natriumsalze der β-Sulfo-zimtsäure, der α.β-Disulfo-β-phenyl-propionsäure und des α.β-Disulfo-β-phenyl-propionsäuremethylesters (LASAUSSE, *C. r.* **156**, 148; *Bl.* [4] **13**, 898).

Äthylester $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot C{:}C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 634)*. *B.* Aus Phenylacetylenylmagnesiumbromid und Kohlensäurediäthylester (JOZITSCH, SESLAWIN, *Ж.* **42**, 1491). — Kp_{12}: 145° (J., S.); Kp_{12}: 137—138° (LUGININ, *C. r.* **150**, 917). D_4^{25}: 1,0550 (MOUREU, MULLER, VARIN, *A. ch.* [9] **2**, 276); D_4^{25}: 1,1624; D_4^{20}: 1,1382; D_4^{17}: 1,1139; Oberflächenspannung zwischen 15,6° (38,41) und 99,9° (29,95 dyn/cm): WALDEN, SWINNE, *Ph. Ch.* **79**, 736. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 7693 cal/g (MOU., ANDRÉ, *C. r.* **157**, 897; *A. ch.* [9] **1**, 128). n_D^{25}: 1,5502 (MOU., MU., V.). Absorptionsspektrum in Alkohol: MACBETH, STEWART, *Soc.* **111**, 839. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **11**, 640; *A. ch.* [8] **29**, 238. Magnetische Rotation: MOU., MU., V., *C. r.* **157**, 681; *A. ch.* [9] **2**, 276. — Wärmetönung der Addition von 1 Mol Brom in Tetrachlorkohlenstoff: LUGININ. Bei Einw. von konzentriertem alkoholischem Ammoniak bei Zimmertemperatur entsteht Phenylpropiolsäureamid; beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Einschlußrohr auf 105° oder beim Erhitzen mit Harnstoff und Alkohol im Einschlußrohr auf 140° entsteht β-Amino-zimtsäureäthylester (PHILIPPI, SPENNER, *M.* **36**, 108, 111). {Vereinigt sich mit Phenolaten zu β-Aryloxy-zimtsäure-äthylester ... (RUHEMANN, BEDDOW, *Soc.* **77**, 984); vgl. a. R., *B.* **46**, 2194, 3386; **47**, 120; BOGERT, MARCUS, *Am. Soc.* **41**, 87). Beim Erhitzen mit Natriumphenolat und Phenol in Xylol auf 140—150° erhält man β-Phenoxy-zimtsäureäthylester und β-[2(oder 4)-Oxy-phenyl]-zimtsäureäthylester (B., M.). Phenylpropiolsäureäthylester liefert beim Kochen mit Phloroglucin und Zinkchlorid in Eisessig 5.7-Dioxy-4-phenyl-cumarin (E. FISCHER, NOURI, *B.* **50**, 700). Kondensiert sich mit α-Hydrindon in Gegenwart von Natriumäthylat in Äther zu 6-Phenyl-indeno-(1′.2′:2.3)-pyron (s. nebenstehende Formel) (R., *Soc.* **101**, 1737); liefert bei analoger Behandlung mit Desoxybenzoin 4.5.6-Triphenyl-pyron-(2) (R., *Soc.* **97**, 459). Geht beim Kochen mit 2 Mol Kaliumcyanid in verd. Alkohol in das Dinitril der Phenylbernsteinsäure über (COBB, *Am.* **45**, 604).



Orthophenylpropiolsäuretriäthylester $C_{15}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot C{:}C \cdot C(O \cdot C_2H_5)_3$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten aus Phenylacetylenylmagnesiumjodid und Orthokohlensäuretetraäthylester (JOZITSCH, KOSCHELEW, *Ж.* **42**, 1492). — Kp_{12}: 147—149°. D_4^{0}: 1,0125; D_4^{20}: 0,9962. n_D^{20}: 1,5054.

Isobutylester $C_{13}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot C{:}C \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Kp_{12}: ca. 176° (WALDEN, SWINNE, *Ph. Ch.* **79**, 736). D_4^{25}: 1,1583; D_4^{20}: 1,1345; D_4^{15}: 1,1108. Oberflächenspannung zwischen 16,7° (34,21) und 93° (27,48 dyn/cm): W., Sw.

Ester des d-Methyl-n-hexyl-carbinols $C_{17}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot C{:}C \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$.

a) Präparat von Pickard, Kenyon. *B.* Man leitet Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus Phenylpropiolsäure und d-Methyl-n-hexyl-carbinol bei 110° ein (PICKARD, KENYON, *Soc.* **99**, 67). — Öl. Kp_{20}: 206—208°. D_4^{17}: 0,9823. $[\alpha]_D^{17}$: +50,80°.

b) Präparat von Hilditch. *B.* Man erhitzt d-Methyl-n-hexyl-carbinol mit Phenylpropiolsäurechlorid auf 100° (HILDITCH, *Soc.* **99**, 220, 222). — Kp_{25}: 200—202°. D_4^{20}: 0,9876. n_D^{20}: 1,5101. $[\alpha]_D^{20}$: +35,08° (unverdünnt), +30,9° (in Chloroform; p = 2,5), +35,1° (in Benzol; p = 2).

Ester des l-Methyl-n-hexyl-carbinols $C_{17}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot C{:}C \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. *B.* Man leitet Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus Phenylpropiolsäure und l-Methyl-n-hexyl-carbinol bei 110° ein (PICKARD, KENYON, *Soc.* **99**, 67). — Kp_{27}: 209°. D_4^{17}: 0,9719. $[\alpha]_D^{17}$: −50,75°.

Ester des dl-Methyl-n-hexyl-carbinols $C_{17}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot C{:}C \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. *B.* Man leitet Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus Phenylpropiolsäure und dl-Methyl-n-hexyl-carbinol bei 110° ein (PICKARD, KENYON, *Soc.* **99**, 67). — Kp_{48}: 228—231°. D_4^{17}: 0,9757.

l-Menthylester $C_{19}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot C{:}C \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ *(S. 635)*. Farblose Nadeln. F: 63° bis 64° (RUPE, KÄGI, *A.* **420**, 62). $[\alpha]_D$: —72,6° (in Benzol; p = 10). Rotationsdispersion in Benzol: R., K.

d-Bornylester $C_{19}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot C{:}C \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$ *(S. 635)*. Kp_{19}: 230—235° (BAYER & Co., D. R. P. 252158; *C.* **1912** II, 1589; *Frdl.* **11**, 945; I. G. Farbenind., Priv.-Mitt.).

4-Nitro-benzylester $C_{16}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot C{:}C \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Kochen von phenylpropiolsaurem Kalium mit 4-Nitro-benzylbromid in verd. Alkohol (REID, *Am. Soc.* **39**, 133). — F: 83°. Löslichkeit in verd. Alkohol: R., *Am. Soc.* **39**, 135.

Phenylpropiolsäureamid $C_9H_7ON = C_6H_5 \cdot C{:}C \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 635)*. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 7559 cal/g (MOUREU, ANDRÉ, *C. r.* **157**, 897; *A. ch.* [9] **1**, 129). Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **11**, 640; *A. ch.* [8] **29**, 238. Dichte, Brechungsindex und magnetische Drehung einer alkoh. Lösung: MOUREU, MULLER, VARIN, *C. r.* **157**, 681; *A. ch.* [9] **2**, 277. — Liefert eine Additionsverbindung mit Cuprochlorid (MANCHOT, *A.* **387**, 292).

Phenylpropiolsäurenitril $C_9H_5N = C_6H_5 \cdot C{:}C \cdot CN$ *(S. 636)*. *B.* Aus Phenylacetylennatrium und Dicyan (MOUREU, DELANGE, *Bl.* [3] **25**, 99). Aus Phenylacetylenylmagnesiumbromid und Dicyan oder Chlorcyan in Äther (GRIGNARD, COURTOT, *Bl.* [4] **17**, 230; GR., BELLET, C., *A. ch.* [9] **4**, 55). — Kp_{17}: 105—107° (GR., C.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 8803 cal/g (MOUREU, ANDRÉ, *C. r.* **157**, 897; *A. ch.* [9] **1**, 130). Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **11**, 640; *A. ch.* [8] **29**, 238. — Liefert mit Cuprochlorid eine Additionsverbindung (MANCHOT, *A.* **387**, 292). — Giftwirkung bei subcutaner und intravenöser Injektion: DESGREZ, *C. r.* **153**, 896.

2.6-Dichlor-phenylpropiolsäure $C_9H_4O_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot C{:}C \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von *α.β*-Dibrom-*β*-[2.6-dichlor-phenyl]-propionsäure mit alkoh. Kalilauge (REICH, *Bl.* [4] **21**, 222). — Nadeln (aus Wasser). F: 167—168°. — Addiert nur 2 Atome Brom unter Bildung von 2.6-Dichlor-*α.β*-dibrom-zimtsäure.

2-Nitro-phenylpropiolsäure $C_9H_5O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C{:}C \cdot CO_2H$ *(S. 636)*. *B.* [Man läßt die Lösung von *α.β*-Dibrom-*β*-[2-nitro-phenyl]-propionsäure ... (BAEYER, *B.* **13**, 2258; vgl. D. R. P. 11857; *Frdl.* **1**, 128]; vgl. a. PFEIFFER, *A.* **411**, 148). Entsteht in geringer Menge neben 4-Nitro-phenylpropiolsäure bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,50) auf Phenylpropiolsäure bei 0° (REICH, *C. r.* **162**, 129).

Methylester $C_{10}H_7O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C{:}C \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Gelbliche Blättchen (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 87—88° (PFEIFFER, *A.* **411**, 148). Sehr leicht löslich in Methanol und Chloroform.

Äthylester $C_{11}H_9O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C{:}C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 637)*. Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 62° (PFEIFFER, *A.* **411**, 151).

3-Nitro-phenylpropiolsäure $C_9H_5O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C{:}C \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von überschüssigem Kaliumhydroxyd auf *α.β*-Dibrom-*β*-[3-nitro-phenyl]-propionsäure-äthylester (WOLLRING, *B.* **47**, 111). Man erwärmt *α*-Brom-3-nitro-zimtsäure (F: 217°) oder *β*-Brom-3-nitro-zimtsäure (F: 184°) mit 2 Mol 10%iger alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (REICH, KOEHLER, *B.* **46**, 3735, 3736; R., *C.* **1918** II, 22). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 143°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig und heißem Wasser, unlöslich in Ligroin (R., K.). — Die freie Säure oder ihr Bariumsalz geben beim Erhitzen mit Wasser im Einschlußrohr auf 140—150° 3-Nitro-phenylacetylen (R., K.; W.); beim Kochen mit Wasser tritt keine Zersetzung ein (R., K.). Bei Einw. von Brom-Dampf auf die feste Säure oder bei Einw. von Brom auf ihre Lösung in Chloroform im Dunkeln bei Zimmertemperatur entsteht cis-*α.β*-Dibrom-3-nitro-zimtsäure (F: 136°); beim Erwärmen mit Brom in Chloroform auf dem Wasserbad im Tageslicht erhält man außerdem trans-*α.β*-Dibrom-3-nitro-zimtsäure (F: 162°) (R., K.; R.). Durch Einw. von Bromwasserstoffsäure entsteht cis-*β*-Brom-3-nitro-zimtsäure (F: 184°) neben geringen Mengen trans-*β*-Brom-3-nitro-zimtsäure (F: 132°) (R., K.; R.). Liefert mit methylalkoholischer Salzsäure *β*-Chlor-3-nitro-zimtsäuremethylester (R.).

4-Nitro-phenylpropiolsäure $C_9H_5O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C{:}C \cdot CO_2H$ *(S. 637)*. *B.* Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,50) auf Phenylpropiolsäure bei —20°; bei 0° entsteht daneben eine geringe Menge 2-Nitro-phenylpropiolsäure (REICH, *C. r.* **162**, 129). — F: 181° (R.). — Gibt mit Bromdampf *α.β*-Dibrom-4-nitro-zimtsäure (F: 180°) (DREWSEN, *A.* **212**, 157).

Äthylester $C_{11}H_9O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C{:}C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 638)*. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **11**, 640; *A. ch.* [8] **29**, 238.

2.4-Dinitro-phenylpropiolsäure $C_9H_4O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot C{:}C \cdot CO_2H$. *B.* Aus *α.β*-Dibrom-*β*-[2.4-dinitro-phenyl]-propionsäure bei Einw. von 1,1%iger Natronlauge im Dunkeln

(PFEIFFER, *A.* **411**, 155). — Hellgelbe, an der Luft verwitternde Nadeln mit 1 Mol Benzol (aus Benzol). F: 129°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Eisessig, Aceton und Methanol, sehr wenig in CS_2, Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin. — Färbt sich am Licht orangegelb.

Methylester $C_{12}H_8O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_2 \cdot C{:}C \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von 3%iger methylalkoholischer Salzsäure auf 2.4-Dinitro-phenylpropiolsäure im Dunkeln (PFEIFFER, *A.* **411**, 156). — Nadeln (aus Alkohol). F: 103,5°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform. — Liefert beim Behandeln mit Pyridin unter Kühlung 6-Nitro-isatogensäure-methylester (Syst. No. 3366).

2. Carbonsäuren $C_{10}H_8O_2$.

1. ***Inden-carbonsäure-(1 oder 3)*** $C_{10}H_8O_2 = \begin{matrix} C_6H_4 \cdot C \cdot CO_2H \\ \| \\ CH_2 - CH \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} C_6H_4 \cdot CH \cdot CO_2H \\ | \\ CH = CH \end{matrix}$.

Zur Konstitution vgl. WISLICENUS, HENTRICH, *A.* **436**, 16; WEISSGERBER, *B.* **44**, 2216. — *B.* Man leitet Kohlendioxyd in eine Suspension von Indennatrium in Xylol ein (WEISSGERBER, *B.* **44**, 1440). Aus Indenylmagnesiumbromid und Kohlendioxyd in Toluol bei 100° (GRIGNARD, COURTOT, *C. r.* **152**, 272; C., *A. ch.* [9] **4**, 83). Das Nitril entsteht aus Indenylmagnesiumbromid und Chlorcyan; man führt das Nitril in den Äthylester (s. u.) über und verseift diesen durch Kochen mit 10%iger Natronlauge (GR., C., *C. r.* **154**, 363; GR., BELLET, C., *A. ch.* [9] **4**, 55; C., *A. ch.* [9] **4**, 82). — Blaßgelbe Nadeln (aus Benzol, Toluol oder Chloroform + Petroläther). F: 161° (GR., C., *C. r.* **152**, 273; C.), 156—157° (WEI.). Ist in kleinen Mengen im Vakuum unzersetzt destillierbar; Kp_{12}: 193—195°; leicht löslich in Alkohol, schwer in Toluol, Chloroform und Äther (WEI.). — Liefert bei mehrstündigem Erhitzen auf 180° eine Verbindung $(C_{10}H_8O_2)_x$ [Nadeln aus Eisessig; F: 265° (Zers.); schwer löslich in organischen Lösungsmitteln; reagiert sauer] (WEI.). Bei Einw. von 1 Mol Brom in Äther entsteht 1.2 (oder 2.3)-Dibrom-hydrinden-carbonsäure-(1) (WEI.).

Methylester $C_{11}H_{10}O_2 = C_9H_7 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Gelbliches, angenehm riechendes Öl. Kp_{23}: 153—154° (WEISSGERBER, *B.* **44**, 1441).

Äthylester $C_{12}H_{12}O_2 = C_9H_7 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man leitet Chlorwasserstoff in eine Lösung von Inden-carbonsäure-(1 oder 3)-nitril in Alkohol ein und verseift das entstandene Hydrochlorid des Inden-carbonsäure-(1 oder 3)-iminoäthyläthers mit Wasser auf dem Wasserbad (GRIGNARD, COURTOT, *C. r.* **154**, 363; GR., BELLET, C., *A. ch.* [9] **4**, 56; C., *A. ch.* [9] **4**, 82). Aus Inden-carbonsäure-(1 oder 3) bei Einw. von alkoh. Salzsäure (WEISSGERBER, *B.* **44**, 1442). — Gelbliches, nach Anis riechendes Öl. Kp_{24}: 164° (W.); Kp_8: 140° (GR., C.; GR., B., C.; C.).

Nitril $C_{10}H_7N = C_9H_7 \cdot CN$. *B.* s. o. bei Inden-carbonsäure-(1 oder 3). — Flüssigkeit. Kp_{14}: 140—142° (GRIGNARD, COURTOT, *C. r.* **154**, 363; GR., BELLET, C., *A. ch.* [9] **4**, 56; C., *A. ch.* [9] **4**, 82). — Färbt sich rasch grün. Verharzt bei Einw. von Alkalien und Säuren.

2. ***Inden-carbonsäure-(2)*** $C_{10}H_8O_2 = C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 \\ CH \end{matrix} > C \cdot CO_2H$ *(S. 638)*. *B.* Aus Inden und Oxalylchlorid im Rohr bei 140—145° (LIEBERMANN, ZSUFFA, *B.* **44**, 206). Durch Erhitzen der Inden-dicarbonsäure-(1.2) auf 215° (BOUGAULT, *C. r.* **159**, 746). Aus Inden-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester durch Verseifung mit Alkalien (B.; v. AUWERS, *A.* **415**, 167). Aus α-Oxymethylen-hydrozimtsäureäthylester bei Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure (v. AU., *A.* **415**, 167). — Nadeln oder Blättchen (aus Benzol). F: 234° (L., Zs.), 235—236° (v. AU.).

Äthylester $C_{12}H_{12}O_2 = C_9H_7 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Inden-carbonsäure-(2), Alkohol und Schwefelsäure (v. AUWERS, *A.* **415**, 167). Bei Einw. von Äthyljodid auf das Kaliumsalz der Inden-dicarbonsäure-(1.2) (BOUGAULT, *C. r.* **159**, 746). — Farblose Krystalle; die Schmelze ist gelb. F: 50° (B.; v. AU.). $D_4^{25,4}$: 1,0549; $n_\alpha^{25,9}$: 1,5413; $n_D^{25,9}$: 1,548; $n_\beta^{25,9}$: 1,5677 (v. AU.).

3. Carbonsäuren $C_{11}H_{10}O_2$.

1. ***δ-Phenyl-α,γ-butadien-α-carbonsäure, β-Styryl-acrylsäure*** $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CH{:}CH \cdot CO_2H$.

a) ***Höherschmelzende Form, Cinnamalessigsäure, „Cinnamenylacrylsäure"*** $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CH{:}CH \cdot CO_2H$ *(S. 638)*. *B.* [Durch Erhitzen von Cinnamalmalonsäure in Chinolinlösung .... RIEBER, *B.* **37**, 2274]; vgl. a. REYNOLDS, *Am.* **46**, 200). [Bei der Einw. des Sonnenlichtes auf Allocinnamalessigsäure ... (L., *B.* **28**, 1446);

vgl. a. Rey.; Stobbe, *B.* **45**, 3408). Entsteht neben anderen Produkten beim Verschmelzen der beiden *β.δ*-Disulfo-*δ*-phenyl-n-valeriansäuren mit Kaliumhydroxyd und wenig Wasser auf dem Wasserbad (Nottbohm, *A.* **412**, 61, 66). Durch Oxydation des Kaliumsalzes der Cinnamalbrenztraubensäure in Alkohol mit Wasserstoffperoxyd (Lubszynska, Smedley, *Biochem. J.* **7**, 378). — Absorptionsspektrum in Alkohol: St., *B.* **45**, 3402; Macbeth, Stewart, *Soc.* **111**, 839. — Bei Einw. von Sonnenlicht auf Cinnamalessigsäure entsteht 2 (oder 3)-Phenyl-4-styryl-cyclobutan-carbonsäure-(1)-[*β*-acrylsäure]-(3 oder 2) (Syst. No. 996) (Rieber, *B.* **46**, 335; vgl. a. Stobbe, Hensel, Simon, *J. pr.* [2] **110**, 132). Geschwindigkeit der Reaktion mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff bei 15°: Sudborough, Thomas, *Soc.* **97**, 2451. Gibt mit Bromwasserstoffsäure bei 0° *α*(oder *β*)-Brom-*δ*-phenyl-*γ*-butylen-*α*-carbonsäure (Ri., *B.* **44**, 2976). {Bei kurzer Einw. von Hydroxylamin ...; bei längerem Erhitzen (240 Stdn.) wird *β*-Amino-*β*-styryl-propionsäure (Syst. No. 1906) erhalten (Posner, Rohde, *B.* **42**, 2789); vgl. a. Po., Ro., *B.* **43**, 2668). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit tiefgelber Farbe (Pfeiffer, *A.* **383**, 109). Gibt mit Zinntetrachlorid in Benzol eine hellgelbe Lösung (Pf., *A.* **383**, 110).

Methylester $C_{12}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CH{:}CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 639)*. *B.* Man läßt Zink auf eine Lösung von Zimtaldehyd und Bromessigsäuremethylester in Benzol einwirken, säuert das Reaktionsprodukt mit Salzsäure an und erhitzt es unter 20 mm Druck auf 185° (Kohler, Heritage, *Am.* **43**, 485). Entsteht auch bei Einw. von Sonnenlicht auf Allocinnamalessigsäuremethylester in Gegenwart einer geringen Menge Jod (Stobbe, *B.* **45**, 3408). Bei der Destillation von Allocinnamalessigsäuremethylester im Vakuum (Reynolds, *Am.* **46**, 202). — Kp_{20}: 185° (K., H.). — Zersetzt sich beim Aufbewahren (R.). Liefert beim Belichten mit Sonnenlicht in Gegenwart von Luft Benzaldehyd (St.). Reagiert mit Bromwasserstoff analog der freien Säure (Rieber, *B.* **44**, 2977). {Bei mehrtägigem Stehen von Cinnamalessigsäuremethylester ... mit Hydroxylamin ... P., Ro., *B.* **42**, 2787}; vgl. a. Posner, Rohde, *B.* **43**, 2668); bei mehrwöchiger Einw. einer alkoh. Hydroxylamin-Lösung bei Zimmertemperatur entsteht eine geringe Menge *β*-Amino-*β*-styryl-propionsäure (Po., Ro.). Bei Einw. von Äthylmagnesiumbromid in Äther bei —10° entsteht *ε*-Oxy-*ε*-äthyl-*α*-phenyl-*α.γ*-heptadien; bei Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid entsteht *β*-Phenyl-*β*-styryl-propiophenon; bei Einw. von Benzylmagnesiumbromid erhält man Benzyl-[*β*-benzyl-*γ*-benzal-propyl]-keton und kleinere Mengen Dibenzyl-[*δ*-phenyl-*α.γ*-butadienyl]-carbinol und *β*-Benzyl-*γ*-benzal-buttersäuremethylester (Rey., *Am.* **46**, 202, 206, 209). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (Pfeiffer, *A.* **383**, 110). Gibt mit Zinntetrachlorid in Benzol eine hellgelbe Lösung (Pf.).

Isopropylester $C_{14}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CH{:}CH \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Gelbes Öl. Kp_3: 169° (Auwers, Eisenlohr, *J. pr.* [2] **84**, 91). D_4^{18}: 1,0256. $n_\alpha^{18,7}$: 1,5945; $n_D^{18,7}$: 1,6066; $n_\beta^{18,7}$: 1,6424.

Cinnamalessigsäurenitril, Cinnamalacetonitril $C_{11}H_9N = C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CH{:}CH \cdot CN$ *(S. 640)*. *B.* Entsteht neben dem Natriumsalz des Cinnamalbrenztraubensäureoxims, wenn man cinnamalbrenztraubensaures Natrium mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol kocht (Ciusa, Bernardi, *R. A. L.* [5] **19** II, 59; *G.* **41** I, 155). — Krystalle (aus Ligroin). F: 42°.

Cinnamalacethydroxamsäure $C_{11}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CH{:}CH \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CH{:}CH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot OH$. *B.* Bei Einw. von starkem Ammoniak auf *β*-Hydroxylamino-*β*-styryl-propionhydroxamsäureoximhydrat [$C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CH(NH \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot C(OH)(NH \cdot OH)_2$; Syst. No. 1939] in Methanol (Posner, Rohde, *B.* **43**, 2665). — Weißes Pulver (aus Ammoniak mit Salzsäure gefällt). F: 146°. Unlöslich in kaltem Wasser und verd. Säuren, leicht löslich in Alkalien. — Reduziert Fehlingsche Lösung nicht. Gibt mit Ferrichlorid eine violette Färbung.

b) ***Niedrigerschmelzende Form, Allocinnamalessigsäure*** $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CH{:}CH \cdot CO_2H$ *(S. 641)*. Zur Konfiguration vgl. Rieber, *B.* **44**, 2390. — Absorptionsspektrum in Alkohol: Stobbe, *B.* **45**, 3402. — Über die Umlagerung in Cinnamalessigsäure durch Sonnenlicht vgl. Reynolds, *Am.* **46**, 201; St., *B.* **45**, 3408. Über Polymerisation durch Einw. von Sonnenlicht vgl. Ri., *B.* **46**, 338. Das Kaliumsalz liefert bei Oxydation mit Kaliumpermanganat in Wasser Benzoesäure und Mesoweinsäure (Ri., *B.* **44**, 2390). Geschwindigkeit der Reaktion mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff bei 15°: Sudborough, Thomas, *Soc.* **97**, 2451.

Methylester $C_{12}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CH{:}CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Citronengelbe Flüssigkeit, die bei —15° zu einer weißen Krystallmasse erstarrt (Reynolds, *Am.* **46**, 202). — Zersetzt sich beim Aufbewahren (R.). Bei der Destillation unter vermindertem Druck (R.) oder bei 2-tägigem Belichten mit Sonnenlicht in Gegenwart einer Spur Jod (Stobbe, *B.* **45**, 3408) entsteht der Methylester der höherschmelzenden Cinnamalessigsäure.

2. ***3.4-Dihydro-naphthalin-carbonsäure-(1), 3.4-Dihydro-naphthoesäure-(1), Δ^1-Dihydronaphthoesäure-(1)*** $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_4\langle \overset{C(CO_2H):CH}{CH_2\text{——}CH_2} \rangle$ *(S. 642).* *B.* {Beim Kochen der 1.4-Dihydro-naphthoesäure-(1) ... BAEYER, SCHÖDER, *A.* **266**, 180}; vgl. a. KAMM, MCCLUGAGE, *Am. Soc.* **38**, 427). S. a. den Äthylester. — Krystalle (aus Ligroin). F: 121,5° (K., MCCL.). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: BETHMANN, *Ph. Ch.* **5**, 400; K., MCCL.; DERICK, K., *Am. Soc.* **39**, 395. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $8{,}1\times10^{-5}$ (B.), $7{,}8\times10^{-5}$ (K., MCCL.; D., K.).

Äthylester $C_{13}H_{14}O_2 = C_{10}H_9\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 642).* *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen von 1-Brom-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(1)-äthylester mit Diäthylanilin auf 180° (KAY, MORTON, *Soc.* **105**, 1574).

3. ***1.4-Dihydro-naphthalin-carbonsäure-(1), 1.4-Dihydro-naphthoesäure-(1), Δ^2-Dihydronaphthoesäure-(1)*** $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_4\langle \overset{CH(CO_2H)\cdot CH}{CH_2\text{——}CH} \rangle$.

Inaktive Form *(S. 642).* Krystalle (aus Petroläther). F: 86,5° (KAMM, MCCLUGAGE, *Am. Soc.* **38**, 425). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: BETHMANN, *Ph. Ch.* **5**, 399; K., MCCL.; DERICK, K., *Am. Soc.* **39**, 395. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1{,}14\times10^{-4}$ (B.; K., MCCL.; D., K.).

4. ***3.4-Dihydro-naphthalin-carbonsäure-(2), 3.4-Dihydro-naphthoesäure-(2), Δ^1-Dihydronaphthoesäure-(2)*** $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_4\langle \overset{CH:C\cdot CO_2H}{CH_2\cdot CH_2} \rangle$.

B. Entsteht aus 1.4-Dihydro-naphthalin-carbonsäure-(2) oder 1.2-Dihydro-naphthalin-carbonsäure-(2) beim Erhitzen mit Bariumhydroxyd und Wasser oder mit Kalilauge im Rohr auf 160° oder beim Erhitzen mit 33%iger Kalilauge im offenen Gefäß (DERICK, KAMM, *Am. Soc.* **38**, 410). — Krystalle (aus Ligroin). F: 118,5° (korr.). Löslichkeit in Wasser zwischen 0° und 97°: D., K. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: D., K., *Am. Soc.* **39**, 394. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2{,}9\times10^{-5}$ (D., K., *Am. Soc.* **39**, 394). — Liefert bei Oxydation mit Kaliumpermanganat je nach den Bedingungen Phthalsäure oder 2-Oxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(2)(?) (D., K., *Am. Soc.* **38**, 414, 417).

Amid $C_{11}H_{11}ON = C_{10}H_9\cdot CO\cdot NH_2$. F: 155° (DERICK, KAMM, *Am. Soc.* **38**, 407).

5. ***1.4-Dihydro-naphthalin-carbonsäure-(2), 1.4-Dihydro-naphthoesäure-(2), Δ^2-Dihydronaphthoesäure-(2)*** $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_4\langle \overset{CH_2\cdot C\cdot CO_2H}{CH_2\cdot CH} \rangle$

(S. 643). *B.* {Beim Kochen der 1.2-Dihydro-naphthoesäure-(2) (s. u.) mit Natronlauge ... BAEYER, BESEMFELDER, *A.* **266**, 192}; vgl. a. DERICK, KAMM, *Am. Soc.* **38**, 411). {Durch Reduktion von β-Naphthoesäure in alkal. Lösung mit 3%igem Natriumamalgam .... (BAE., BE.}; vgl. a. D., K., *Am. Soc.* **38**, 408). — Löslichkeit in Wasser zwischen 0° und 97°: D., K., *Am. Soc.* **38**, 415. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: D., K., *Am. Soc.* **39**, 395. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2{,}5\times10^{-5}$ (D., K.). — Beim Erhitzen mit Bariumhydroxyd und Wasser oder mit Kalilauge im Einschlußrohr auf 160° oder beim Erhitzen mit 33%iger Kalilauge im offenen Gefäß entsteht 3.4-Dihydro-naphthalin-carbonsäure-(2) (D., K., *Am. Soc.* **38**, 410).

l-Menthylester $C_{21}H_{28}O_2 = C_{10}H_9\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. Farbloses Öl. $Kp_{10,5}$: 218° (RUPE, *A.* **373**, 125). $[\alpha]_D^{20}$: —41,4° (in Benzol; p = 10).

Amid $C_{11}H_{11}ON = C_{10}H_9\cdot CO\cdot NH_2$. F: 168° (DERICK, KAMM, *Am. Soc.* **38**, 407).

6. ***1.2-Dihydro-naphthalin-carbonsäure-(2), 1.2-Dihydro-naphthoesäure-(2), Δ^3-Dihydronaphthoesäure-(2)*** $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_4\langle \overset{CH_2\cdot CH\cdot CO_2H}{CH:CH} \rangle$.

Inaktive Form *(S. 643).* *B.* {Neben der 1.4-Dihydro-naphthoesäure-(2) ...; PICKARD, YATES, *Soc.* **95**, 1013}; DERICK, KAMM, *Am. Soc.* **38**, 408). — Krystalle (aus verd. Essigsäure und Ligroin). F: 101,2°. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: D., K., *Am. Soc.* **39**, 395. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $5{,}7\times10^{-5}$ (D., K.). — Bei der Umlagerung durch Alkalien, z. B. beim Kochen mit 10%iger Kalilauge, entsteht primär 1.4-Dihydro-naphthalin-carbonsäure-(2), die sich weiter in 3.4-Dihydro-naphthalin-carbonsäure-(2) umlagern kann (D., K., *Am. Soc.* **38**, 410, 412).

l-Menthylester $C_{21}H_{28}O_2 = C_{10}H_9\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. Nicht unzersetzt destillierbar (RUPE, *A.* **373**, 125). $[\alpha]_D^{20}$: —53,1° (in Benzol; p = 10).

Amid $C_{11}H_{11}ON = C_{10}H_9\cdot CO\cdot NH_2$. F: 140—150° (DERICK, KAMM, *Am. Soc.* **38**, 407).

7. ***[Inden-(1)-yl-(1)]-essigsäure, Inden-essigsäure-(1)*** $C_{11}H_{10}O_2$ =

Nitril, [Inden-(1)-yl-(1)]-acetonitril $C_{11}H_9N = C_9H_7 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Man erhitzt [Inden-(1)-yl-(1)]-cyanessigsäure auf 250° (INGOLD, THORPE, *Soc.* 115, 152). — Nadeln (aus Petroläther). F: 18°. — Konnte weder alkyliert, noch hydrolysiert werden.

8. ***Hydrindyliden-(1)-essigsäure, α-Hydrindyliden-essigsäure*** $C_{11}H_{10}O_2$ =

Äthylester $C_{13}H_{14}O_2 = C_9H_6{:}CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man erwärmt Hydrindon-(1) mit 1 Mol Bromessigsäureäthylester und 1 Atom Zink in Benzol auf dem Wasserbad, säuert an und destilliert das Reaktionsprodukt im Vakuum (v. BRAUN, DANZIGER, KOEHLER, *B.* 50, 57). — Schwach riechendes Öl. Kp_{10}: 166—168°. — Wird durch kalte Permanganat-Lösung zu Hydrindon-(1) oxydiert. Bei Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in Methanol entsteht, je nach der Vorbehandlung des Hydrindyliden-(1)-essigsäureäthylesters, Hydrindyl-(1)-essigsäureäthylester oder 1-Methyl-hydrinden neben wenig Hydrindyl-(1)-essigsäureäthylester. Liefert ein öliges Dibromid. Gibt bei Verseifung mit verd. Schwefelsäure 1-Methyl-inden und eine sehr geringe Menge einer bei 85—86° schmelzenden Verbindung. Verharzt beim Erwärmen mit Alkalien.

9. ***1-Methyl-inden-carbonsäure-(2)*** $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_4 \langle \begin{matrix} C(CH_3) \\ CH_2 \end{matrix} \rangle C \cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{13}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_9H_6 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 644)*. F: 37—39° (v. AUWERS, *A.* 415, 168). Kp_{14}: 164—165°. $D_4^{20,4}$: 1,0745. $n_\alpha^{20,1}$: 1,5542; $n_D^{20,1}$: 1,561; $n_\beta^{20,1}$: 1,5802; $n_\gamma^{20,1}$: 1,5989.

4. Carbonsäuren $C_{12}H_{12}O_2$.

1. ***β-Methyl-δ-phenyl-α.γ-butadien-α-carbonsäure, β-Styryl-crotonsäure, β-Methyl-cinnamalessigsäure*** $C_{12}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH{:}CH{:}C(CH_3){:}CH \cdot CO_2H$ *(vgl. S. 645)*. *B.* Beim Kochen von β-Oxy-β-methyl-γ-benzal-buttersäureäthylester mit verd. Salzsäure (KOHLER, HERITAGE, *Am.* 48, 487). — Prismen und Tafeln (aus Methanol). F: 153°.

2. ***ε-Phenyl-β.δ-pentadien-β-carbonsäure, α-Methyl-γ-benzal-crotonsäure, α-Cinnamal-propionsäure, α-Methyl-cinnamalessigsäure*** $C_{12}H_{12}O_2$ = $C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CH{:}C(CH_3) \cdot CO_2H$ *(S. 645)*. *B.* Bei Einw. von Propionylchlorid auf ein auf 160° erhitztes Gemisch aus Zimtaldehyd und Natriumpropionat (MACLEOD, *Am.* 44, 339; REIMER, REYNOLDS, *Am.* 48, 210). — Gelbe (wahrscheinlich verunreinigte) Prismen (aus Alkohol); wird am Licht farblos und krystallisiert dann in farblosen Tafeln (aus Alkohol); F: 160—161° (M.). — Geht in wäßr. Suspension bei 4-tägigem Belichten mit Sonnenlicht in 2.4-Diphenyl-cyclobutan-bis-[α-methyl-acrylsäure]-(1.3) über.

Methylester $C_{13}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CH{:}C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Methyl-cinnamalessigsäure beim Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure (MACLEOD, *Am.* 44, 341; REIMER, REYNOLDS, *Am.* 48, 210). Bei Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz der α-Methyl-cinnamalessigsäure (M.). Man erhitzt Zimtaldehyd mit α-Brom-propionsäure-methylester und Zink in Benzol, säuert das Reaktionsprodukt mit Salzsäure an und destilliert dann im Vakuum (M.). — Nadeln (aus Methanol). F: 87° (M.), 91° (R., R.). — Bei Einw. von Brom auf die Lösung in Schwefelkohlenstoff entsteht δ.ε(oder β.γ)-Dibrom-ε-phenyl-β(oder δ)-amylen-β-carbonsäuremethylester; bei gleichzeitigem Zusatz von etwas Jod erhält man α.β.γ.δ-Tetrabrom-α-methyl-δ-phenyl-n-valeriansäuremethylester (M., *Am.* 44, 345). Bei Umsetzung mit überschüssigem Äthylmagnesiumbromid entsteht neben anderen Produkten ε-Oxy-δ-methyl-ε-äthyl-α-phenyl-α.γ-heptadien; bei Einw. von Phenylmagnesiumbromid erhält man die niedrigerschmelzende Form des α-Methyl-β-phenyl-β-styryl-propiophenons neben sehr geringen Mengen der höherschmelzenden Form; bei Einw. von Benzylmagnesiumbromid erhält man Benzyl-[α-methyl-β-benzyl-γ-benzal-propyl]-keton und γ-Methyl-α.ζ-diphenyl-β-benzyl-α.γ.ε-hexatrien (R., R., *Am.* 48, 210, 219, 221).

3. ***2-Phenyl-cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1)*** $C_{12}H_{12}O_2 = H_2C \langle \begin{matrix} CH_2 \cdot C \cdot CO_2H \\ CH_2 \cdot C \cdot C_6H_5 \end{matrix}$.

B. Entsteht neben 2-Phenyl-cyclopenten-(5?)-carbonsäure-(1) bei 30-stdg. Kochen von 2-Phenyl-cylopenten-(1)-carbonsäure-(1)-amid mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (BAUER, *C. r.* 156, 1685; *A. ch.* [9] 1, 368). — Tafeln (aus Äther + Petroläther). F: 157°. Löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in siedendem Wasser. — Wird durch alkal. Kaliumpermanganat-Lösung zu γ-Benzoyl-buttersäure oxydiert. Addiert Brom in Chloroform.

Amid $C_{12}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot C_5H_6 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Kochen von *α.δ*-Dibenzoyl-butan mit 2 Mol Natriumamid (BAUER, *C. r.* **155**, 290; *A. ch.* [9] **1**, 346, 364) oder von 1-Phenyl-2-benzoyl-cyclopenten-(1) mit 1,5 Mol Natriumamid in Benzol (B., *C. r.* **156**, 1684; *A. ch.* [9] **1**, 363, 368). Aus 2-Phenyl-cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1) durch nacheinanderfolgende Behandlung mit Thionylchlorid und Ammoniak (B., *C. r.* **156**, 1685; *A. ch.* [9] **1**, 370). — Nadeln (aus Äther), Schuppen (aus verd. Ammoniak). F: 135—136°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther. — Entfärbt alkal. Kaliumpermanganat-Lösung. Addiert Brom. Bei 30-stdg. Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge erhält man 2-Phenyl-cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1) und 2-Phenyl-cyclopenten-(5?)-carbonsäure-(1).

4. ***2-Phenyl-cyclopenten-(5?)-carbonsäure-(1)*** $C_{12}H_{12}O_2$ = $H_2C\langle \begin{matrix} CH:C \cdot CO_2H \\ CH_2 \cdot CH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (?). *B.* Entsteht neben 2-Phenyl-cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1) bei 30-stdg. Kochen von 2-Phenyl-cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1)-amid mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (BAUER, *C. r.* **156**, 1685; *A. ch.* [9] **1**, 369). — Prismen (aus Äther). F: 125°. Löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in siedendem Wasser. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung Benzoesäure neben anderen Produkten. Addiert Brom in Chloroform-Lösung.

Amid $C_{12}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot C_5H_6 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Phenyl-cyclopenten-(5?)-carbonsäure-(1) durch nacheinanderfolgende Umsetzung mit Thionylchlorid und Ammoniak (BAUER, *C. r.* **156**, 1686; *A. ch.* [9] **1**, 371). — Nadeln (aus verd. Ammoniak). F: 178—179°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther und Petroläther.

5. ***α-[Inden-(1)-yl-(1)]-propionsäure*** $C_{12}H_{12}O_2$ = $\begin{matrix} CH_2—CH \\ C_6H_4 \cdot \overset{\|}{C} \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H \end{matrix}$

Nitril $C_{12}H_{11}N = C_9H_7 \cdot CH(CH_3) \cdot CN$. *B.* Man erwärmt *α*-[Inden(1)-yl-(1)]-*α*-cyan-propionsäureäthylester mit alkoh. Natriumäthylat-Lösung (aus wasserhaltigem Alkohol?) auf 30° (INGOLD, THORPE, *Soc.* **115**, 153). — Nadeln (aus Petroläther). F: 118°. — Konnte weder alkyliert noch hydrolysiert werden.

6. ***α-[Inden-(1)-yl-(2)]-propionsäure*** $C_{12}H_{12}O_2 = C_6H_4\langle \begin{matrix} CH_2 \\ CH \end{matrix} \rangle C \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

Nitril $C_{12}H_{11}N = C_9H_7 \cdot CH(CH_3) \cdot CN$. *B.* Durch Einw. einer geringen Menge Natriumäthylat auf *α*-[Inden-(1)-yl-(2)]-*α*-cyan-propionsäureäthylester in (wasserhaltigem?) Alkohol bei 15° (INGOLD, THORPE, *Soc.* **115**, 159). — Nadeln (aus Petroläther). F: 92°. — Ließ sich weder hydrolysieren noch methylieren.

5. Carbonsäuren $C_{13}H_{14}O_2$.

1. ***2-Phenyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1)*** $C_{13}H_{14}O_2$ = $H_2C\langle \begin{matrix} CH_2 \cdot C(C_6H_5) \\ CH_2—CH_2 \end{matrix} \rangle C \cdot CO_2H$.

Amid $C_{13}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot C_6H_8 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Kochen von 1-Phenyl-2-benzoyl-cyclohexen-(1) mit 1 Mol Natriumamid in Toluol (BAUER, *A. ch.* [9] **1**, 385). — Wurde nicht rein erhalten. Nadeln (aus Alkohol). F: 280° (MAQUENNEscher Block). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und kaltem Benzol, unlöslich in Äther.

2. ***1-Methyl-2-phenyl-cyclopenten-(2)-carbonsäure-(1)*** $C_{13}H_{14}O_2$ = $H_2C\langle \begin{matrix} CH:C \cdot C_6H_5 \\ CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot CO_2H \end{matrix}$

Amid $C_{13}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot C_5H_5(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Kochen von 1-Methyl-2-phenyl-1-benzoyl-cyclopenten-(2) mit Natriumamid in Benzol (BAUER, *C. r.* **156**, 1472; *A. ch.* [9] **1**, 355). — Wurde nicht rein erhalten. Fast farblose Nadeln (aus Benzol). F: 164—166°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in kaltem Benzol, löslich in heißem Ammoniak. — Entfärbt Permanganat-Lösung in der Kälte. Addiert Brom in Chloroform.

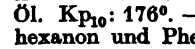
3. ***α-[Inden-(1)-yl-(1)]-buttersäure*** $C_{13}H_{14}O_2$ = $\begin{matrix} CH_2 \cdot CH \\ C_6H_4 \cdot \overset{\|}{C} \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H \end{matrix}$

Nitril $C_{13}H_{13}N = C_9H_7 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CN$. *B.* Durch Einw. einer geringen Menge Natriumäthylat auf *α*-[Inden-(1)-yl-(1)]-*α*-cyan-buttersäureäthylester in (wasserhaltigem?) Alkohol bei 30° (INGOLD, THORPE, *Soc.* **115**, 154). — Nadeln (aus Petroläther). F: 76°.

6. Carbonsäuren $C_{14}H_{16}O_2$.

1. ***Cyclohexyliden-phenyl-essigsäure*** $C_{14}H_{16}O_2 = C_6H_{10}:C(C_6H_5)\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. BIRCH, KON, *Soc.* **123**, 2442; MCRAE, MANSKE, *Soc.* **1928**, 485.

Nitril $C_{14}H_{15}N = C_6H_{10}:C(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Aus Phenylessigsäurenitril und Cyclohexanon in alkoh. Natriumäthylat-Lösung (HARDING, HAWORTH, *Soc.* **97**, 497). — Ätherisch riechendes Öl. Kp_{10}: 176°. — Bei Einw. von alkoh. Schwefelsäure oder von Alkalien erhält man Cyclohexanon und Phenylessigsäure.

2. ***α-[Inden-(1)-yl-(1)]-n-valeriansäure*** $C_{14}H_{16}O_2$ = 

Nitril $C_{14}H_{15}N = C_9H_7\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CN$. *B.* Durch Einw. einer geringen Menge Natriumäthylat auf α-[Inden-(1)-yl-(1)]-α-cyan-n-valeriansäureäthylester in (wasserhaltigem?) Alkohol bei 30° (INGOLD, THORPE, *Soc.* **115**, 154). — Nadeln (aus Petroläther). F: 67°.

7. Carbonsäuren $C_{15}H_{18}O_2$.

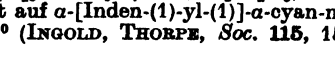
1. ***β-tert.-Butyl-δ-phenyl-α.γ-butadien-α-carbonsäure, β-tert.-Butyl-β-styryl-acrylsäure, β-tert.-Butyl-cinnamalessigsäure*** $C_{15}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C[C(CH_3)_3]:CH\cdot CO_2H$.

Methylester $C_{16}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C[C(CH_3)_3]:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man läßt tert.-Butyl-styryl-keton auf Bromessigsäuremethylester in Benzol bei Gegenwart von Zink einwirken und destilliert das Reaktionsprodukt im Vakuum (KOHLER, HERITAGE, *Am.* **43**, 487). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{20}: 210°.

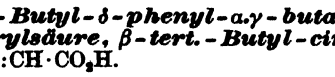
2. ***[4-Methyl-cyclohexyliden]-phenyl-essigsäure (?)*** $C_{15}H_{18}O_2 = CH_3\cdot C_6H_9:C(C_6H_5)\cdot CO_2H$ (?). Zur Konstitution vgl. BIRCH, KON, *Soc.* **123**, 2442; MCRAE, MANSKE, *Soc.* **1928**, 485.

Nitril $C_{15}H_{17}N = CH_3\cdot C_6H_9:C(C_6H_5)\cdot CN$ (?). *B.* Aus Phenylessigsäurenitril und 1-Methyl-cyclohexanon-(4) in alkoh. Natriumäthylat-Lösung (HARDING, HAWORTH, *Soc.* **97**, 498). — Schwach riechende, farblose Flüssigkeit. Kp_{18}: 191°.

8. Carbonsäuren $C_{17}H_{22}O_2$.

1. ***1.1.2-Trimethyl-3-[β-phenyl-α-carboxy-äthyl]-cyclopenten-(2), [2.3.3-Trimethyl-cyclopenten-(1)-yl]-benzyl-essigsäure, α-Benzyl-β-campholensäure (?)*** $C_{17}H_{22}O_2$ =  (?)[1]). *B.* Entsteht neben dem Amid (s. u.) beim Erwärmen von rechtsdrehendem α-Benzyl-α-campholensäurenitril mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbad (HALLER, LOUVRIER, *A. ch.* [9] **9**, 250). — Krystalle (aus Alkohol). F: 68°. Kp_{12}: 204°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin. Optisch inaktiv.

α-Benzyl-β-campholensäureamid (?) $C_{17}H_{23}ON = (CH_3)_2C_5H_4\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$ (?)[1]). *B.* s. o. bei α-Benzyl-β-campholensäure. — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{12}: 197° (HALLER, LOUVRIER, *A. ch.* [9] **9**, 249). Optisch inaktiv.

2. ***1.1.2-Trimethyl-5-[β-phenyl-α-carboxy-äthyl]-cyclopenten-(2), [2.2.3-Trimethyl-cyclopenten-(3)-yl]-benzyl-essigsäure, α-Benzyl-α-campholensäure*** $C_{17}H_{22}O_2$ = 

α-Benzyl-α-campholensäurenitril $C_{17}H_{21}N = (CH_3)_2C_5H_4\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CN$. **Rechtsdrehende Form.** *B.* Entsteht aus 3-Benzyl-d-campher-oxim beim Erwärmen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad oder, in etwas stärker racemisierter Form, durch Einw. von Acetylchlorid (HALLER, LOUVRIER, *A. ch.* [9] **9**, 247). — Flüssigkeit. Kp_{14}: 195°. D_4°: 0,998. $[\alpha]_D^{\circ}$: +54°23′ (in Alkohol; c = 15,6). — Gibt bei der Verseifung mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbad inaktive α-Benzyl-β-campholensäure(?) und deren Amid.

---

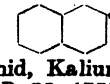
[1]) In der oben beschriebenen Säure und ihrem Amid kann auch opt.-inaktive α-Benzyl-α-campholensäure bezw. deren Amid vorliegen; vgl. dazu HALLER, BAUER, *A. ch.* [9] **8**, 144.

3. ***1.2.2-Trimethyl-3-styryl-cyclopentan-carbonsäure-(1), Benzal-campholsäure*** $C_{17}H_{22}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:CH\cdot HC\cdot C(CH_3)_2 \\ H_2C\text{——}CH_2 \end{matrix} \!\!>\!\! C(CH_3)\cdot CO_2H$. Rechtsdrehende Form. Benzalcampholsäure von HALLER, MINGUIN (*C. r.* **130**, 1362; **133**, 79) *(Hptw. Bd. IX, S. 646)* ist nach RUPE, BLECHSCHMIDT (*B.* **51**, 171) zu streichen. — *B.* Beim Kochen von 1.2.2-Trimethyl-3-[β-oxy-β-phenyl-äthyl]-cyclopentan-carbonsäure-(1) („d-Phenyl-oxy-monocampholsäure"; Syst. No. 1086) mit 85%iger Ameisensäure (R., BL., *B.* **51**, 175). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 124—125°. Kp_{11}: 228°. $[\alpha]_D^{20}$: +12,6° (in Benzol; p = 10); Rotationsdispersion in Benzol: R., SULGER, *Helv.* **6**, 261. Leicht löslich in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln außer in Wasser. — Das Kaliumsalz gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Wasser unter Eiskühlung Benzoesäure und d-Camphersäure (R., B.). Bei Einw. von Thionylchlorid entsteht Benzal-d-campher (R., S.; vgl. R., BL.).

7. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_2$.

1. Carbonsäuren $C_{11}H_8O_2$.

1. ***Naphthalin-carbonsäure-(1), Naphthoesäure-(1), α-Naphthoesäure*** $C_{11}H_8O_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 647)*. *B.* Das Chlorid entsteht neben β-Naphthoesäurechlorid bei Einw. von Oxalylchlorid auf Naphthalin in Gegenwart von $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff unter Kühlung (LIEBERMANN, ZSUFFA, *B.* **44**, 208). Beim Erhitzen von 1-Brom-naphthalin mit Cuprocyanid, Kaliumcyanid, Wasser und Alkohol im Einschlußrohr auf 200° (ROSENMUND, STEUCK, *B.* **52**, 1755). α-Naphthoesäurenitril erhält man durch Erhitzen von 1-Chlor-naphthalin mit Kupferferrocyanid und Pyridin auf 270° (AGFA, D.R.P. 293094; *C.* **1916** II, 288; *Frdl.* **13**, 269) oder durch Einw. von Chlorcyan auf α-Naphthylmagnesiumbromid in Äther (GRIGNARD, BELLET, COURTOT, *A. ch.* [9] **4**, 51). — *Darst.* Man läßt eine äther. Lösung von 1-Brom-naphthalin (1 Mol) allmählich zu einem Gemisch von Magnesiumspänen (1 At.) und siedendem Äther bei Gegenwart von wenig Jod zufließen, erhitzt noch ½ Stde. zum Sieden, versetzt das warme Reaktionsgemisch mit wasserfreiem Benzol und leitet bei —2° trocknes Kohlendioxyd ein; nach Zusatz von 25%iger Schwefelsäure extrahiert man mit Äther und schüttelt die gesamte Äther-Benzol-Lösung mit 25%iger Natronlauge aus; die alkal. Lösung reinigt man durch Ausschütteln mit Äther und Erhitzen auf 100°; Ausbeute ca. 70% der Theorie (Organic Syntheses 11 [New York 1931], S. 80). Man erhitzt 50 g α-Naphthoesäurenitril mit 100 cm³ Eisessig, 100 cm³ konz. Schwefelsäure und 100 cm³ Wasser 5 Stunden auf 120° (KAY, MORTON, *Soc.* **105**, 1571). — Krystalle (aus 30%iger Essigsäure). F: 162° (KAMM, MCCLUGAGE, *Am. Soc.* **38**, 424). Kryoskopisches Verhalten in Schwefel: BECKMANN, PLATZMANN, *Z. anorg. Ch.* **102**, 206. — Bei Einw. von Schwefelchlorür auf das Silbersalz in Äther entsteht die Verbindung $(C_{10}H_7\cdot CO_2)_2S_2$ (DENHAM, WOODHOUSE, *Soc.* **103**, 1866). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $2C_{11}H_8O_2 + C_6H_3O_6N_3$. Gelbliche Nadeln. F: 182,5° (SUDBOROUGH, *Soc.* **109**, 1345). — $NH_4C_{11}H_7O_2$. Weißes Pulver. Sehr leicht löslich in Alkohol und Methanol, löslich in Aceton, unlöslich in Äther, Chloroform, Essigester und Benzol (MCMASTER, WRIGHT, *Am. Soc.* **40**, 688). Wird durch feuchte Luft oder beim Erwärmen langsam zersetzt. — Kaliumsalz. Tritt in krystallinisch-flüssigem Zustand auf (VORLÄNDER, *B.* **43**, 3128). — Über einige Eisensalze, welche sich von den Basen $[Fe_3(C_{11}H_7O_2)_6(OH)_3]\cdot OH$ und $[Fe_3(C_{11}H_7O_2)_5(OH)_3]\cdot OH$ ableiten, vgl. WEINLAND, PASCHEN, *Z. anorg. Ch.* **92**, 103.



α-**Naphthoesäure-methylester** $C_{12}H_{10}O_2 = C_{10}H_7\cdot CO_2\cdot CH_3$. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{12}H_{10}O_2 + C_6H_3O_6N_3$. Gelbliche Nadeln. F: 107° (SUDBOROUGH, *Soc.* **109**, 1345).

α-**Naphthoesäure-äthylester** $C_{13}H_{12}O_2 = C_{10}H_7\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 648)*. Liefert beim Überleiten mit Ammoniak über ThO_2 oder Al_2O_3 bei 490° α-Naphthoesäurenitril (MAILHE, *Bl.* [4] **23**, 237; *A. ch.* [9] **13**, 220).

α-**Naphthoat des d-Methyläthylcarbinols** $C_{15}H_{16}O_2 = C_{10}H_7\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. Kp_5: 154° (KENYON, PICKARD, *Soc.* **107**, 121, 124). D_4^t zwischen 18,5° (1,0734) und 136° (0,9798); K., P. n_D^{20}: 1,5721. $[\alpha]_D^t$ zwischen 20° (+28,40°) und 180° (+21,90°) und Rotationsdispersion zwischen 6° und 193°: K., P.

α-**Naphthoat des d-Methylbutylcarbinols** $C_{17}H_{20}O_2 = C_{10}H_7\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)\cdot [CH_2]_2\cdot CH_3$. Kp_4: 175° (KENYON, PICKARD, *Soc.* **107**, 121, 124). D_4^t zwischen 19° (1,0439) und 135° (0,9537); K., P. n_D^{20}: 1,5584. $[\alpha]_D^t$ zwischen 0° (+3,96°) und 180° (+14,84°) und Rotationsdispersion zwischen 4° und 193°: K., P.

α-Naphthoat des d-Methyl-n-amyl-carbinols $C_{18}H_{22}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_2 \cdot CH_3$. Kp_3: 175° (KENYON, PICKARD, *Soc.* 107, 121, 124). D_4^t zwischen 16,5° (1,0319) und 133,5° (0,9429): K., P. n_D^{20}: 1,5524. $[\alpha]_D^t$ zwischen 0° (+1,40°) und 180° (+15,11°) und Rotationsdispersion zwischen 0° und 190°: K., P.

α-Naphthoat des d-Methyl-n-hexyl-carbinols $C_{19}H_{24}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. $Kp_{3,5}$: 175° (KENYON, PICKARD, *Soc.* 107, 121, 125, 130). D_4^t zwischen 20° (1,0185) und 138,5° (0,9280): K., P. n_D^{20}: 1,5476. $[\alpha]_D^t$ zwischen 0° (—1,90°) und 180° (+14,20°): K., P. $[\alpha]_D^{20}$: +18,9° (in Alkohol; p = 5), +7,9° (in Benzol; p = 5). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 6° und 197° und Rotationsdispersion in verschiedenen Lösungsmitteln: K., P.

α-Naphthoat des d-Äthyl-n-hexyl-carbinols $C_{20}H_{26}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. Kp_2: 187° (KENYON, PICKARD, *Soc.* 107, 121, 126, 130). D_4^t zwischen 21° (1,0096) und 137° (0,9221): K., P. n_D^{20}: 1,5442. $[\alpha]_D^t$ zwischen 20° (—22,23°) und 180° (—2,58°): K., P. $[\alpha]_D^{20}$: —2,7° (in Alkohol; p = 5), —15,0° (in CS_2; p = 5). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 5° und 191° und Rotationsdispersion in Alkohol und Schwefelkohlenstoff: K., P.

α-Naphthoat des d-Methyl-n-octyl-carbinols $C_{21}H_{28}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. $Kp_{2,5}$: 195° (KENYON, PICKARD, *Soc.* 107, 121, 125). D_4^t zwischen 16° (1,0067) und 137° (0,9144): K., P. n_D^{20}: 1,5405. $[\alpha]_D^t$ zwischen 0° (—1,57°) und 180° (+13,4°) und Rotationsdispersion zwischen 5° und 173°: K., P.

α-Naphthoat des d-Methyl-n-nonyl-carbinols $C_{22}H_{30}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. $Kp_{2,5}$: 205° (KENYON, PICKARD, *Soc.* 107, 121, 125). D_4^t zwischen 15,5° (0,9944) und 141° (0,9039): K., P. n_D^{20}: 1,5360. $[\alpha]_D^t$ zwischen 10° (+0,19°) und 180° (+12,90°) und Rotationsdispersion zwischen 7° und 194°: K., P.

α-Naphthoat des d-Methylbenzylcarbinols $C_{20}H_{18}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Kp_2: 204° (KENYON, PICKARD, *Soc.* 107, 121, 126, 130). D_4^t zwischen 21° (1,1161) und 134° (1,0303): K., P. n_D^{20}: 1,6041. $[\alpha]_D^t$ zwischen 20° (+29,10°) und 180° (+32,05°): K., P. $[\alpha]_D^{20}$: +36,02° (in Alkohol; p = 5), +44,71° (in CS_2; p = 5). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 7° und 185° und Rotationsdispersion in Alkohol und Schwefelkohlenstoff: K., P.

α-Naphthoesäurechlorid, α-Naphthoylchlorid $C_{11}H_7OCl = C_{10}H_7 \cdot COCl$ *(S. 648)*. Krystalle. F: 20° (POPE, WINMILL, *Soc.* 101, 2316). Kp_{10}: 163° (SCHMIDLIN, GARCIA-BANÚS, *B.* 45, 3183), 168° (REDDELIEN, *B.* 46, 2722 Anm. 2). — Reagiert nur sehr langsam mit Wasser (P., W.).

α-Naphthoesäureamid, α-Naphthamid $C_{11}H_9ON = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 648)*. *B.* Durch Einw. von Wasserstoffperoxyd auf α-Naphthonitril in wäßrig-alkoholischer Natronlauge bei 40—60° (DUBSKY, *J. pr.* [2] 93, 140; MCMASTER, LANGRECK, *Am. Soc.* 39, 106). — F: 205° (KAMM, MCCLUGAGE, *Am. Soc.* 38, 424).

α-Naphthoesäurenitril, α-Naphthonitril, α-Naphthylcyanid $C_{11}H_7N = C_{10}H_7 \cdot CN$ *(S. 649)*. *B.* Beim Überleiten von α-Naphthoesäureäthylester-Dampf mit Ammoniak über Al_2O_3 oder ThO_2 bei 490° (MAILHE, *Bl.* [4] 23, 237; *A. ch.* [9] 18, 220). Weitere Bildungsweisen siehe bei α-Naphthoesäure, S. 274. — $n_\alpha^{17,6}$: 1,6209; $n_D^{17,4}$: 1,6298; $n_\beta^{17,6}$: 1,6538; magnetische Doppelbrechung: COTTON, MOUTON, *A. ch.* [8] 28, 218. — Liefert mit Wasserstoffperoxyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge bei 40—60° α-Naphthoesäureamid (DUBSKY, *J. pr.* [2] 93, 140; MCMASTER, LANGRECK, *Am. Soc.* 39, 106). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{11}H_7N + C_6H_3O_6N_3$. Gelbliche Krystalle. F: 88° (SUDBOROUGH, *Soc.* 109, 1345).

N.N'-Di-α-naphthoyl-hydrazin $C_{22}H_{16}O_2N_2 = [C_{10}H_7 \cdot CO \cdot NH-]_2$ *(S. 650)*. — $AgC_{22}H_{15}O_2N_2$. Gelbliches Pulver (STOLLÉ, *B.* 45, 280). Liefert mit Jod in Äther Di-α-naphthoyl-diimid (s. u.). Bei Einw. von α-Naphthoylchlorid entsteht Tri-α-naphthoyl-hydrazin.

Tri-α-naphthoyl-hydrazin $C_{33}H_{23}O_3N_2 = (C_{10}H_7 \cdot CO)_2N \cdot NH \cdot CO \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus Di-α-naphthoyl-diimid durch Einw. von Wasser (STOLLÉ, *B.* 45, 281). Durch Einw. von α-Naphthoylchlorid auf das Silbersalz des N.N'-Di-α-naphthoyl-hydrazins (St.). — Krystalle. F: 188°. Leicht löslich in heißem Alkohol, sehr wenig in Äther, unlöslich in Wasser. — Beim Erwärmen mit Alkalien entsteht N.N'-Di-α-naphthoyl-hydrazin

Di-α-naphthoyl-diimid, Azo-di-α-naphthoyl $C_{22}H_{14}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot N{:}N \cdot CO \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus dem Silbersalz des N.N'-Di-α-naphthoyl-hydrazins durch Einw. von Jod in Äther (STOLLÉ, *B.* 45, 280). — Orangerote Nadeln. F: 148°. Sehr leicht löslich in Benzol, löslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem Äther, unlöslich in Wasser. — Liefert bei vorsichtigem Erhitzen auf 140—150° Di-α-naphthoyl (?). Bei Reduktion mit Schwefelwasser-

stoff, Ammoniumsulfid, $Na_2S_2O_4$, Hydrazinhydrat oder Jodwasserstoff entsteht N.N'-Di-α-naphthoyl-hydrazin. Durch Einw. von Wasser erhält man Tri-α-naphthoyl-hydrazin, α-Naphthoesäure und etwas N.N'-Di-α-naphthoyl-hydrazin.

8-Chlor-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_7O_2Cl = C_{10}H_6Cl \cdot CO_2H$ *(S. 651)*. *B.* Man erwärmt eine Lösung von 8-Chlor-naphthoesäure-(1)-amid in einem Gemisch von Schwefelsäure und Essigsäure mit Natriumnitrit auf dem Wasserbad (KALB, *B.* 47, 1727). — F: 167°.

Äthylester $C_{13}H_{11}O_2Cl = C_{10}H_6Cl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 651)*. *B.* Man führt 8-Chlor-naphthoesäure-(1) mit PCl_5 in das Chlorid über und behandelt dieses mit einer alkoh. Natriumäthylat-Lösung (KALB, *B.* 47, 1728). — F: 49—50°. — Gibt beim Erhitzen mit Kupferpulver und etwas Jod auf 290° Dinaphthyl-(1.1')-dicarbonsäure-(8.8')-diäthylester.

Amid $C_{11}H_8ONCl = C_{10}H_6Cl \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Kochen von 8-Chlor-naphthoesäure-(1)-nitril mit einem Schwefelsäure-Essigsäure-Gemisch (KALB, *B.* 47, 1727). — Rötliche Nadeln (aus Alkohol). F: 203,5°. Sehr leicht löslich in kalter rauchender Salzsäure.

Nitril $C_{11}H_6NCl = C_{10}H_6Cl \cdot CN$. *B.* Man diazotiert 8-Chlor-1-amino-naphthalin und setzt die entstandene Diazoverbindung mit Kaliumkupfercyanür um (KALB, *B.* 47, 1726). — Rötliche Spieße (aus verd. Alkohol).

5-Jod-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_7O_2I = C_{10}H_6I \cdot CO_2H$. *B.* Man diazotiert 5-Amino-naphthoesäure-(1) und setzt die entstandene Diazoverbindung mit Kaliumjodid um (SEER, SCHOLL, *A.* 398, 92). — Nadeln (aus Eisessig). F: 253—254°.

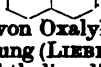
Methylester $C_{12}H_9O_2I = C_{10}H_6I \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Blättchen (aus verd. Methanol). F: 81° bis 82° (SEER, SCHOLL, *A.* 398, 93). — Gibt beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 220—240° Dinaphthyl-(1.1')-dicarbonsäure-(5.5')-dimethylester. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

4-Nitro-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_7O_4N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$ *(S. 652)*. *B.* Aus 4-Nitro-1-methyl-naphthalin beim Erhitzen mit 8%iger Salpetersäure unter Druck auf 135—140° (LESSER, *A.* 402, 16). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 220—221°.

Dithionaphthoesäure-(1)-methylester $C_{12}H_{10}S_2 = C_{10}H_7 \cdot CS \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Man zersetzt die aus α-Naphthylmagnesiumbromid und Schwefelkohlenstoff erhaltene Verbindung mit Ammoniumchlorid-Lösung und erwärmt die entstandene Lösung mit Dimethylsulfat (HOUBEN, SCHULTZE, *B.* 44, 3230). — Orangegelbe Nadeln (aus Methanol). F: 54°. Kp_{15}: 210°. Löslich in vielen organischen Lösungsmitteln mit roter Farbe. — Ist beständig gegen Einw. von Luft, von siedender Salzsäure und von wäßr. Ammoniak. Wird durch alkoh. Ammoniak langsam zersetzt. Beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge erhält man α-Naphthoesäure, Methylmercaptan und andere Produkte.

Dithionaphthoesäure-(1)-äthylester $C_{13}H_{12}S_2 = C_{10}H_7 \cdot CS \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester. — Orangegelbe Krystalle. F: 39—40° (HOUBEN, SCHULTZE, *B.* 44, 3231). Löslich in vielen organischen Lösungsmitteln mit dunkelroter Farbe; unlöslich in Wasser.

2. ***Naphthalin-carbonsäure-(2), Naphthoesäure-(2), β-Naphthoesäure***

$C_{11}H_8O_2 =$  $\cdot CO_2H$ *(S. 656)*. *B.* Das Chlorid entsteht neben α-Naphthoesäurechlorid bei Einw. von Oxalylchlorid auf Naphthalin in Gegenwart von $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff unter Kühlung (LIEBERMANN, ZSUFFA, *B.* 44, 208). {Das Nitril entsteht ... bei der Destillation von β-naphthalinsulfonsaurem Natrium ... mit Kaliumferrocyanid ... EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 139}; vgl. a. DERICK, KAMM, *Am. Soc.* 38, 407). Das Nitril entsteht, wenn man N.N'-Di-β-naphthyl-thioharnstoff mit Eisenpulver in Paraffinöl auf 280° erhitzt (BAYER & Co., D.R.P. 259363; *C.* 1913 I, 1741; *Frdl.* 11, 203). {β-Naphthoesäure entsteht beim Verseifen des Nitrils ... durch Eisessig-Schwefelsäure ... *J.* 1893, 995}; vgl. a. D., K., *Am. Soc.* 38, 408). — F: 185,5° (D., K., *Am. Soc.* 38, 408). Löslich in Chloroform (FRIEDMANN, TÜRK, *Bio. Z.* 55, 466). Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 25°: D., K., *Am. Soc.* 39, 394. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $6{,}8 \times 10^{-5}$ (D., K.). — {Bei der Reduktion von β-Naphthoesäure in Alkalicarbonat mit Natriumamalgam ... (BAE., BES., *A.* 266, 188}; vgl. a. D., K., *Am. Soc.* 38, 408). Gibt mit Natriumamalgam in borsaurer Lösung bei Gegenwart von saurem und neutralem Natriumsulfit β-Naphthaldehyd (WEIL, *B.* 44, 3058; W., OSTERMEIER, *B.* 54, 3217). — Wird im Organismus von Kaninchen (COHN, *H.* 18, 125; *B.* 27, 2910) und von Hunden (FR., T.) in β-Naphthursäure übergeführt. — $NH_4C_{11}H_7O_2$. Amorph. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln (MCMASTER, WRIGHT, *Am. Soc.* 40, 688). Bei Einw. von feuchter Luft oder beim Erwärmen auf 50° wird langsam Ammoniak entwickelt. — Natriumsalz und Kaliumsalz liefern krystallinisch-flüssige Schmelzen (VORLÄNDER, *B.* 43, 3128).

β-Naphthoesäuremethylester $C_{12}H_{10}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 657)*. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{12}H_{10}O_2 + C_6H_3O_6N_3$. Gelbliche Nadeln. F: 104,5° (SUDBOROUGH, *Soc.* **109**, 1345).

β-Naphthoesäureäthylester $C_{13}H_{12}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 657)*. Liefert beim Überleiten mit Ammoniak über ThO_2 oder Al_2O_3 bei 490° β-Naphthoesäurenitril (MAILHE, *Bl.* [4] **23**, 237; *A. ch.* [9] **13**, 221).

β-Naphthoat des d-Methyläthylcarbinols $C_{15}H_{16}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. Kp_5: 158° (KENYON, PICKARD, *Soc.* **107**, 121, 126). D_4^t zwischen 17,5° (1,0655) und 133° (0,9744): K., P. n_D^{20}: 1,5731. $[\alpha]_D^t$ zwischen 20° (+ 50,04°) und 180° (+ 32,62°) und Rotationsdispersion zwischen 19,5° und 177°: K., P.

β-Naphthoat des d-Methylbutylcarbinols $C_{17}H_{20}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_2 \cdot CH_3$. Kp_3: 168° (KENYON, PICKARD, *Soc.* **107**, 121, 127). D_4^t zwischen 18,5° (1,0402) und 134° (0,9496): K., P. n_D^{20}: 1,5608. $[\alpha]_D^t$ zwischen 20° (+ 57,11°) und 180° (+ 45,62°) und Rotationsdispersion zwischen 19,5° und 193°: K., P.

β-Naphthoat des d-Methyl-n-hexyl-carbinols $C_{19}H_{24}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. Kp_3: 176° (KENYON, PICKARD, *Soc.* **107**, 121, 127, 131). D_4^t zwischen 19° (1,0144) und 136,5° (0,9253): K., P. n_D^{20}: 1,5500. $[\alpha]_D^t$ zwischen 20° (+ 56,25°) und 180° (+ 49,37°): K., P. $[\alpha]_D^{20}$: + 45,6° (in Alkohol; p = 5), + 53,1° (in Benzol; p = 5). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 6° und 188° und Rotationsdispersion in verschiedenen Lösungsmitteln: K., P.

β-Naphthoat des d-Äthyl-n-hexyl-carbinols $C_{20}H_{26}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. Kp_3: 190° (KENYON, PICKARD, *Soc.* **107**, 121, 128, 131). D_4^t zwischen 19° (1,0054) und 129° (0,9238): K., P. n_D^{20}: 1,5454. $[\alpha]_D^t$ zwischen 20° (+ 19,14°) und 180° (+ 25,92°): K., P. $[\alpha]_D^{20}$: + 26,7° (in Alkohol; p = 5), + 22,8° (in Schwefelkohlenstoff; p = 5). Rotationsdispersion der unverdünnten Substanz zwischen 21° und 185° und Rotationsdispersion in Alkohol und Schwefelkohlenstoff: K., P.

β-Naphthoat des d-Methyl-n-nonyl-carbinols $C_{23}H_{30}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. $Kp_{3,5}$: 206° (KENYON, PICKARD, *Soc.* **107**, 121, 127). D_4^t zwischen 21° (0,9898) und 133° (0,9069): K., P. n_D^{20}: 1,5376. $[\alpha]_D^t$ zwischen 20° (+ 50,03°) und 180° (+ 46,00°) und Rotationsdispersion zwischen 20° und 193°: K., P.

β-Naphthoesäure-l-menthylester $C_{21}H_{26}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ *(S. 657)*. Prismen (aus Alkohol). F: 75—76°; $[\alpha]_D^{20}$: —91,3° (in Benzol; p = 10) (RUPE, *A.* **373**, 125), —90,6° (in Chloroform; c = 5), —91,1° (in Chloroform; c = 2,5) (HILDITCH, *Soc.* **99**, 233).

β-Naphthoat des d-Methylbenzylcarbinols $C_{20}H_{18}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Kp_3: 204° (KENYON, PICKARD, *Soc.* **107**, 121, 128, 131). D_4^t zwischen 26° (1,1076) und 139° (1,0214): K., P. $[\alpha]_D^t$ zwischen 20° (+ 122,83°) und 180° (+ 95,41°): K., P. $[\alpha]_D^{20}$: + 127,9° (in Alkohol; p = 5), + 131,3° (in Schwefelkohlenstoff; p = 5). Rotationsdispersion zwischen 21° und 197° und Rotationsdispersion in Alkohol und Schwefelkohlenstoff: K., P.

β-Naphthoesäure-[β-chloracetamino-äthylester] $C_{15}H_{14}O_3NCl = C_{10}H_7 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus β-Chloracetamino-äthylalkohol und β-Naphthoylchlorid in alkal. Lösung (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 410). — Nadeln (aus Benzol). F: 137° bis 139° (korr.). Schwer löslich in kaltem Aceton, leicht in Eisessig. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 314.

β-Naphthoesäureamid, β-Naphthamid $C_{11}H_9ON = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 657)*. *B.* Man erwärmt β-Naphthonitril mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung auf 70° (McMASTER, LANGRECK, *Am. Soc.* **39**, 107). Entsteht neben anderen Produkten beim Erhitzen von tert.-Butyl-β-naphthyl-keton oder tert.-Amyl-β-naphthyl-keton mit Natriumamid in Toluol (VOLMAR, *C. r.* **150**, 1176, 1177). — F: 192—193° (V.; McM., L.), 195° (DERICK, KAMM, *Am. Soc.* **38**, 408).

β-Naphthoylaminoessigsäure, β-Naphthoylglycin, β-Naphthursäure $C_{13}H_{11}O_3N = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 658)*. *B.* Aus β-Naphthoylchlorid in Äther und Glykokoll in Natronlauge beim Schütteln (FRIEDMANN, TÜRK, *Bio. Z.* **55**, 470). [Tritt im Harn von Kaninchen (aber nicht von Hunden) auf ... (COHN, *H.* **18**, 125; *B.* **27**, 2910)]; tritt auch im Harn von Hunden nach Verabreichung von β-Naphthoesäure auf (FR., T., *Bio. Z.* **55**, 466). — F: 169—170° (unkorr.). Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Aceton und Essigester, schwer löslich in kaltem Wasser, in Äther, Petroläther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

β-Naphthoesäurenitril, β-Naphthonitril, β-Naphthylcyanid $C_{11}H_7N = C_{10}H_7 \cdot CN$ *(S. 659)*. *B.* Beim Überleiten von β-Naphthoesäureäthylester-Dampf mit Ammoniak über Al_2O_3 oder ThO_2 bei 490° (MAILHE, *Bl.* [4] **23**, 237; *A. ch.* [9] **13**, 221). Weitere Bildungsweisen s. bei β-Naphthoesäure, S. 276. — Beim Überleiten mit Wasserstoff über Nickel entsteht 2-Methyl-naphthalin neben wenig 2-Aminomethyl-naphthalin (M.). Gibt mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung bei 70° β-Naphthoesäureamid (McMASTER, LANGRECK, *Am. Soc.*

39, 107). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{11}H_7N + C_6H_3O_6N_3$. Gelbliche Krystalle. F: 95° (SUDBOROUGH, *Soc.* 109, 1345).

8-Chlor-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{12}H_9O_2Cl = C_{10}H_6Cl \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Nadeln (aus Methanol). F: 58° (ULLMANN, DOOTSON, *B.* 51, 22). Leicht löslich in Äther, Benzol und Methanol, sehr wenig in Ligroin.

1-Nitro-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_7O_4N = O_2N \cdot C_{10}H_5 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von [1-Nitro-naphthyl-(2)]-brenztraubensäure in alkal. Lösung mit Kaliumpermanganat oder mit Natriumhypobromit (F. MAYER, OPPENHEIMER, *B.* 51, 1242). — Krystalle (aus Eisessig). F: 239°.

2. Carbonsäuren $C_{12}H_{10}O_2$.

1. ***α-Naphthylessigsäure*** $C_{12}H_{10}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 666)*. *B.* Beim Kochen von α-Naphthylessigsäureamid mit Natronlauge (WEITZENBÖCK, LIEB, *M.* 33, 556). Man verseift α-Naphthylessigsäurenitril durch längere Einw. von Wasserstoffperoxyd und Kalilauge (F. MAYER, OPPENHEIMER, *B.* 49, 2139). Man kocht 2-Phenyl-4-[naphthyl-(1)-methylen]-oxazolon-(5) $C_{10}H_7 \cdot CH{:}C \cdot N$ / $OC \cdot O$ > $C \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4287) mit 10%iger Natronlauge und läßt auf das Reaktionsgemisch Wasserstoffperoxyd bei Zimmertemperatur einwirken (MAUTHNER, *J. pr.* [2] 95, 57). — Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit 2-Nitro-benzaldehyd und Acetanhydrid auf 130° entsteht 2-Nitro-α-[naphthyl-(1)]-zimtsäure (W., L.). — Natriumsalz. Krystalle. Leicht löslich in Wasser (W., L.).

Äthylester $C_{14}H_{14}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man leitet Chlorwasserstoff in eine alkoh. Lösung von α-Naphthylessigsäurenitril ein (WISLICENUS, ELVERT, *B.* 49, 2823). — Öl. Kp_{12}: 177—179°. — Gibt mit Ameisensäureäthylester und Natrium in Äther die höherschmelzende und die niedrigerschmelzende Form des α-Naphthyl-formyl-essigsäureäthylesters.

Chlorid $C_{12}H_9OCl = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot COCl$. Gelbliches Öl von stechendem Geruch. Kp_{23}: 188° (BASF, D. R. P. 230237; *C.* 1911 I, 359; *Frdl.* 10, 199). — Gibt bei Einw. von Aluminiumchlorid in Nitrobenzol Acenaphthenon.

Amid $C_{12}H_{11}ON = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 666)*. *B.* Beim Erhitzen von Methyl-α-naphthyl-keton mit farblosem, trocknem Schwefelammonium unter Druck (WILLGERODT, SCHOLTZ, *J. pr.* [2] 81, 387). — Wird bei längerem Kochen mit Natronlauge quantitativ zu α-Naphthylessigsäure verseift (WEITZENBÖCK, LIEB, *M.* 33, 556).

Nitril $C_{12}H_9N = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CN$ *(S. 667)*. *B.* Aus 1^1-Brom-1-methyl-naphthalin beim Kochen mit Natriumcyanid in verd. Alkohol (F. MAYER, OPPENHEIMER, *B.* 49, 2139) oder bei Einw. von Kaliumcyanid in heißem verdünntem Alkohol (WISLICENUS, ELVERT, *B.* 49, 2822). — F: 5°; Kp_{12}: 183—187° (W., E.). — Bei Einw. von Wasserstoffperoxyd und Kalilauge entsteht α-Naphthylessigsäure (M., O.).

2. ***β-Naphthylessigsäure*** $C_{12}H_{10}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 667)*. *B.* Durch Oxydation des Natriumsalzes der β-Naphthylbrenztraubensäure mit Wasserstoffperoxyd bei 21—33° (FRIEDMANN, TÜRK, *Bio. Z.* 55, 472). Durch Verseifung des Nitrils mit Wasserstoffperoxyd und Kalilauge (F. MAYER, OPPENHEIMER, *B.* 49, 2140) oder mit konz. Salzsäure im Einschlußrohr bei 110° (KIKKOJI, *Bio. Z.* 35, 78). — Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit 2-Nitro-benzaldehyd und Acetanhydrid auf 120—130° entsteht 2-Nitro-α-[naphthyl-(2)]-zimtsäure (WEITZENBÖCK, LIEB, *M.* 33, 563; F. MAYER, OPPENHEIMER, *B.* 51, 513). — Findet sich im Harn von Hunden nach Injektion von β-Naphthylbrenztraubensäure (FR., T., *Bio. Z.* 55, 476) oder nach Fütterung mit β-Naphthylbrenztraubensäure oder α-Amino-β-[naphthyl-(2)]-propionsäure (K., *Bio. Z.*, 35, 82. 84). — F: 140° (unkorr.) (K.; FR., T.).

Äthylester $C_{14}H_{14}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die warme alkoh. Lösung von β-Naphthylessigsäurenitril (WISLICENUS, ELVERT, *B.* 49, 2827). — Krystalle (aus Petroläther). F: 31—32°. Kp_{14}: 186—187°. — Gibt mit Ameisensäureäthylester und Natrium in Äther die höherschmelzende und die niedrigerschmelzende Form des β-Naphthyl-formyl-essigsäureäthylesters.

Nitril $C_{12}H_9N = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CN$ *(S. 667)*. *B.* Aus 2^1-Brom-2-methyl-naphthalin beim Kochen mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol (KIKKOJI, *Bio. Z.* 35, 77; vgl. a. F. MAYER, OPPENHEIMER, *B.* 49, 2140). — Nadeln und Blättchen (aus 50%igem Alkohol). F: 86° (unkorr.); sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Essigester, schwer in warmem Wasser, unlöslich in Petroläther (K.).

[1-Nitro-naphthyl-(2)]-essigsäure $C_{12}H_9O_4N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man oxydiert [1-Nitro-naphthyl-(2)]-brenztraubensäure mit Wasserstoffperoxyd in Natronlauge (F. MAYER, OPPENHEIMER, *B.* **49**, 2141). — Blaßgelbe Krystalle (aus Methanol). — F: 206—207°. — Das Kaliumsalz gibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid auf 100—130° die Verbindung $C_{12}H_7O_2N$ („Naphthanthroxansäure" s. nebenstehende Formel. Krystalle aus Eisessig oder Methanol; F: 218°) (M., O., *B.* **51**, 516).



Methylester $C_{13}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Graue, undeutlich krystallinische Masse. F: 94—95° (F. MAYER, OPPENHEIMER, *B.* **49**, 2141).

Nitril(?) $C_{12}H_8O_2N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CH_2 \cdot CN(?)$. *B.* Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, entsteht bei Einw. von Natriumnitrit auf eine Lösung von [1-Nitro-naphthyl-(2)]-brenztraubensäure in heißer Salzsäure (F. MAYER, OPPENHEIMER, *B.* **51**, 1243). — Krystalle (aus Methanol). F: 131°.

3. ***6-Methyl-naphthoesäure-(1)*** $C_{12}H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 1.6-Dimethylnaphthalin durch 1-wöchiges Kochen mit verd. Salpetersäure (WEISZGERBER, KRUBER, *B.* **52**, 352, 628; Ges. f. Teerverwertung, D. R. P. 301079; *C.* **1917** II, 713; *Frdl.* **13**, 210). — Nadeln (aus Wasser). F: 150—152°. — Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton, löslich in heißem Benzol und heißem Toluol, sehr wenig löslich in heißem Ligroin. — Beim Erhitzen mit Salzsäure im Einschlußrohr auf 220—230° entsteht β-Methylnaphthalin.

Methylester $C_{13}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Hellgelbes Öl. Kp_{30}: 183—187° (W., KR., *B.* **52**, 353).

Äthylester $C_{14}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Gelbliches Öl. Kp_{30}: 203—205° (W., KR., *B.* **52**, 353).

4. ***8-Methyl-naphthoesäure-(1)*** $C_{12}H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Kochen von [8-Carboxy-naphthyl]-(1)]-glyoxylsäure mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,67) und rotem Phosphor (ERRERA, AJON, *G.* **44** II, 97). — Prismen oder Nadeln (aus Benzin). F: ca. 130—131°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Petroläther.

3. β-[Naphthyl-(2)]-propionsäure $C_{13}H_{12}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 668)*.

Blätter (aus Wasser). F: 129—130° (GATTERMANN, *A.* **393**, 229).

4. Carbonsäuren $C_{14}H_{14}O_2$.

1. ***γ-[Naphthyl-(2)]-propan-α-carbonsäure, γ-[Naphthyl-(2)]-buttersäure*** $C_{14}H_{14}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man reduziert β-[Naphthoyl-(2)]-propionsäureäthylester durch Kochen mit Zink und alkoh. Salzsäure und verseift den so gewonnenen Äthylester (BORSCHE, *B.* **52**, 2083). — Blättchen (aus Petroläther oder verd. Alkohol). F: 100°.

Äthylester $C_{16}H_{18}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. o. — Farbloses Öl. Kp_{20}: 216—218° (B., *B.* **52**, 2083).

2. ***α-[Indenyl-(1)]-γ-butylen-α-carbonsäure, Allyl-indenyl-(1)-essigsäure***
$C_{14}H_{14}O_2 = C_6H_4 \cdot C(CH_2 \cdot CH{=}CH_2) \cdot CH(CH_2 \cdot CH{=}CH_2) \cdot CO_2H$.

Nitril $C_{14}H_{13}N = C_9H_7 \cdot CH(CH_2 \cdot CH{=}CH_2) \cdot CN$. *B.* Durch Einw. einer geringen Menge Natriumäthylat auf Allyl-indenyl-(1)-malonsäureäthylesternitril in (wasserhaltigem?) Alkohol bei 30° (INGOLD, THORPE, *Soc.* **115**, 155). — Nadeln (aus Petroläther). F: 108°.

8. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_2$.

1. Carbonsäuren $C_{13}H_{10}O_2$.

1. ***Diphenyl-carbonsäure-(2), 2-Phenyl-benzoesäure*** $C_{13}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 669)*. Monoklin prismatisch (MIELEITNER, *Z. Kr.* **55**, 61; vgl. GROTH, *Ch. Kr.* **5**, 22). F: 111° (M.). D: 1,458 (M.). — Geschwindigkeit der Veresterung mit Methanol bei Gegenwart von HCl bei 15°: SUDBOROUGH, TURNER, *Soc.* **101**, 238.

Enneachlor-diphenyl-carbonsäure-(2) $C_{13}HO_2Cl_9 = C_6Cl_5 \cdot C_6Cl_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Fluorenon oder Phenanthrenchinon mit Antimonpentachlorid in Gegenwart von Jod (ECKERT, STEINER, *B.* 47, 2629; *M.* 36, 184). — Krystalle mit 1 $CH_3 \cdot OH$ (aus Methanol), Blättchen (aus Eisessig). F: 264°. Läßt sich im Vakuum sublimieren. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig; sehr wenig löslich in konz. Schwefelsäure (E., ST., *M.* 36, 184). — Das Natriumsalz ist sehr wenig löslich in Wasser (E., ST., *M.* 36, 184).

2. ***Diphenyl-carbonsäure-(3), 3-Phenyl-benzoesäure*** $C_{13}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 671)*. *B.* Entsteht in sehr geringer Menge, wenn man eine Lösung von Acet-m-toluidid in Eisessig mit Stickoxyden sättigt, die Lösung des Reaktionsproduktes in Benzol bis zum Aufhören der Gasentwicklung erwärmt und den bei 265—280° siedenden Anteil des Abdampfrückstandes der Benzollösung mit Kaliumpermanganatlösung oxydiert (MAYER, *B.* 46, 2587). — F: 161—162° (MAY.), 160—161° (MEYER, HOFMANN, *M.* 38, 355).

Methylester $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei der thermischen Zersetzung von Benzoesäuremethylester an einem rotglühenden Draht, neben geringeren Mengen 4-Phenyl-benzoesäuremethylester und anderen Produkten (MEYER, HOFMANN, *M.* 38, 355).

3. ***Diphenyl-carbonsäure-(4), 4-Phenyl-benzoesäure*** $C_{13}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 671)*. *B.* Beim Erhitzen von Diphenyl mit Oxalylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff und Hydrolysieren des Reaktionsproduktes (LIEBERMANN, ZSUFFA, *B.* 44, 857). — Nadeln (aus Benzol). F: 224°. — Das Natriumsalz ist schwer löslich in Wasser.

Methylester $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 672)*. *B.* Bei der thermischen Zersetzung von Benzoesäuremethylester an einem rotglühenden Draht, neben 3-Phenyl-benzoesäuremethylester und anderen Produkten (MEYER, HOFMANN, *M.* 38, 353). — F: 117° bis 118°.

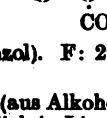
Chlorid $C_{13}H_9OCl = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Beim Kochen von Diphenyl-carbonsäure-(4) mit Phosphorpentachlorid in Benzol (SCHOLL, SEER, *A.* 394, 148). — Nadeln (aus Ligroin). F: 114—115°.

4. ***β-[Naphthyl-(1)]-acrylsäure*** $C_{13}H_{10}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$.

β-[2-Chlor-naphthyl-(1)]-acrylsäure $C_{13}H_9O_2Cl = C_{10}H_6Cl \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Chlor-naphthaldehyd-(1) mit Kaliumacetat und Essigsäureanhydrid im Rohr auf 170° (SACHS, BRIGL, *B.* 44, 2101). — Nadeln (aus 75%iger Essigsäure). F: 176°. Sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Petroläther, etwas leichter in Benzol und Chloroform, ziemlich leicht löslich in Eisessig und Toluol. — Ammoniumsalz. Krystalle (aus konz. Ammoniak). — $AgC_{13}H_8O_2Cl$. Sehr wenig löslich in Wasser. Färbt sich am Licht violett. — Calciumsalz. Weißes, amorphes Pulver. Löslich in 1000 Tln. heißem Wasser.

Amid $C_{13}H_{10}ONCl = C_{10}H_6Cl \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man führt β-[2-Chlor-naphthyl-(1)]-acrylsäure mit Phosphorpentachlorid in das Chlorid über und trägt dieses in konz. Ammoniak ein (SACHS, BRIGL, *B.* 44, 2102). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 195°.

5. ***Acenaphthen-carbonsäure-(5), Acenaphthoesäure*** $C_{13}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 673)*. *B.* Beim Erhitzen von Acenaphthen mit Oxalylchlorid im Rohr auf 140° und nachfolgendem Verseifen (LIEBERMANN, ZSUFFA, *B.* 44, 207). Aus der Magnesiumverbindung des 5-Brom-acenaphthens durch Einw. von CO_2 oder durch Behandeln mit Chlorcyan und Verseifen des entstandenen Nitrils durch 30-stdg. Erhitzen mit 20%iger alkoholischer Kalilauge (GRIGNARD, BELLET, COURTOT, *A. ch.* [9] 4, 52). — Krystalle (aus Benzol). F: 215° bis 217° (L., Zs.), 217° (G., B., C.).



Nitril $C_{13}H_9N = C_{12}H_9 \cdot CN$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Alkohol). F: 110—111°; leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol, fast unlöslich in Ligroin (GRIGNARD, BELLET, COURTOT, *A. ch.* [9] 4, 52).

2. Carbonsäuren $C_{14}H_{12}O_2$.

1. ***Diphenylmethan-a-carbonsäure, Diphenylessigsäure*** $C_{14}H_{12}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CO_2H$ *(S. 673)*. *B.* In geringer Menge beim Erwärmen eines Gemisches von Diphenylmethan mit Natrium und Quecksilberdiäthyl im Kohlendioxyd-Strom (SCHORIGIN, *B.* 43, 1942). Bei der Oxydation von *a.a.δ.δ*-Tetraphenyl-β-butin mit Kaliumpermanganat (BRAND, *Z. ang. Ch.* 18, 671). Neben Tetraphenyläthylen beim Kochen von Diphenylbromessigsäure mit Kupferpulver in Toluol (MEERWEIN, *A.* 396, 262 Anm. 1). Man erwärmt Benzilsäure mit Eisessig-Jodwasserstoff bis zum beginnenden Sieden (TSCHITSCHIBABIN, *B.* 44, 442). Beim Erhitzen von 5.5-Diphenyl-hydantoin mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,67) und rotem Phosphor im Rohr auf 170—180° (BILTZ, SEYDEL, *B.* 46, 141). — *Darst.* Man mischt 250 cm³ Eisessig mit 5 g Jod und 15 g rotem Phosphor, fügt zu dem Gemisch nach

20 Minuten 5 cm³ Wasser und 100 g Benzilsäure und kocht die Reaktionsflüssigkeit etwa 2½ Stunden; hierauf filtriert man den überschüssigen Phosphor ab, gießt das Filtrat in eine kalte Lösung von 20—25 g Natriumbisulfit in 1 l Wasser und wäscht die ausgeschiedene Diphenylessigsäure mit Wasser; Ausbeute 94—97% der Theorie (Organic Syntheses 3 [New York 1923], S. 45). — Diphenylessigsäure ist monotrop dimorph (SCHAUM, SCHAELING, KLAUSING, *A.* **411**, 193). F: 144—145° (Org. Synth.), 145—146° (SCHO.), 146—147° (BILTZ, SEY.). Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1649,9 kcal/Mol (VERKADE, *C.* **1916** I, 206). Die bei 25° gesättigte wäßrige Lösung ist 0,0006 n (KNOX, RICHARDS, *Soc.* **115**, 514). Löslichkeit in Salzsäure verschiedener Konzentration bei 25°: KN., R. — Natrium- und Kaliumsalz sind in geschmolzenem Zustand krystallinisch-flüssig (VORLÄNDER, *B.* **43**, 3128).

Äthylester $C_{16}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 673)*. *B.* Als Hauptprodukt beim Umsetzen von Diphenylbromessigsäureäthylester in Äther mit Magnesium in einer Wasserstoff-Atmosphäre und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser (SALKIND, PESCHEKEROWA, Ж. **46**, 486; *C.* **1914** II, 1269). — F: 57—58° (SA., PE.), 58—59° (STAUDINGER, SIEGWART, *B.* **49**, 1921).

Myrtenylester $C_{24}H_{30}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{15}$. $[\alpha]_D^{20}$: +24,58° (unverd.) (RUPE, *A.* **409**, 345).

Diphenylessigsäure-anhydrid $C_{28}H_{22}O_3 = [(C_6H_5)_2CH \cdot CO]_2O$ *(S. 674)*. *B.* Aus den gemischten Anhydriden der Diphenylessigsäure mit Dichlormalonsäure, Äthylchlormalonsäure, Dimethylmalonsäure und Isopropylidenmalonsäure beim Aufbewahren bzw. Erhitzen unter vermindertem Druck (STAUDINGER, ANTHES, SCHNEIDER, *B.* **46**, 3545, 3549, 3550). — Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 3309,6 kcal/Mol (VERKADE, *C.* **1916** I, 206).

Dichlormalonsäure-diphenylessigsäure-anhydrid $C_{31}H_{22}O_6Cl_2 = [(C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot O \cdot CO]_2CCl_2$. *B.* Aus Dichlormalonsäure und Diphenylketen in wenig Äther (STAUDINGER, ANTHES, SCHNEIDER, *B.* **46**, 3548). — Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff + Petroläther). F: 74° (Zers.). — Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Bildung von Diphenylessigsäure-anhydrid. Spaltet beim Erhitzen auf 100° mehr als 1 Mol CO_2 ab.

Äthylchlormalonsäure-diphenylessigsäure-anhydrid $C_{33}H_{27}O_6Cl = [(C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot O \cdot CO]_2CCl \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylchlormalonsäure und Diphenylketen in Äther (STAUDINGER, ANTHES, SCHNEIDER, *B.* **46**, 3549). — Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff + Petroläther). F: 95—96°. — Liefert beim Erhitzen unter vermindertem Druck Diphenylessigsäure-anhydrid, CO_2 und eine geringe Menge Äthylchlorketen.

Dimethylmalonsäure-diphenylessigsäure-anhydrid $C_{33}H_{28}O_6 = [(C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot O \cdot CO]_2C(CH_3)_2$. *B.* Aus Diphenylketen und Dimethylmalonsäure in Äther (STAUDINGER, ANTHES, SCHNEIDER, *B.* **46**, 3544). — Nadeln. F: ca. 91° (Zers.). Unlöslich in Petroläther, löslich in Schwefelkohlenstoff. — Liefert beim Erhitzen unter vermindertem Druck Dimethylketen, Diphenylessigsäureanhydrid und Kohlendioxyd.

Diäthylmalonsäure-diphenylessigsäure-anhydrid $C_{35}H_{32}O_6 = [(C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot O \cdot CO]_2C(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diphenylketen und Diäthylmalonsäure in Äther (STAUDINGER, ANTHES, SCHNEIDER, *B.* **46**, 3545). — Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff + Petroläther). F: 94°. — Liefert beim Erhitzen unter vermindertem Druck Diäthylketen; bei 200—220° erhält man außerdem eine kleine Menge Diphenylketen.

Isopropylidenmalonsäure-diphenylessigsäure-anhydrid $C_{34}H_{28}O_6 = [(C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot O \cdot CO]_2C{:}C(CH_3)_2$. *B.* Aus Isopropylidenmalonsäure und Diphenylketen in Äther (STAUDINGER, ANTHES, SCHNEIDER, *B.* **46**, 3547). — Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff oder aus Schwefelkohlenstoff + Petroläther). F: 101° (beginnende Zersetzung). Zersetzt sich beim Erhitzen unter vermindertem Druck unter Bildung von geringen Mengen Diphenylketen und Diphenylessigsäureanhydrid.

Diphenylessigsäurechlorid, Diphenylacetylchlorid $C_{14}H_{11}OCl = (C_6H_5)_2CH \cdot COCl$ *(S. 674)*. *B.* Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von Diphenylketen mit Acetylchlorid, Succinylchlorid, Oxanilsäurechlorid oder Carbanilsäurechlorid im geschlossenen Rohr auf 100° (STAUDINGER, GÖHRING, SCHÖLLER, *B.* **47**, 45). — *Darst.* Man kocht Diphenylessigsäure mit 1,5 Mol Thionylchlorid, bis völlige Lösung eingetreten ist (ST., *B.* **44**, 1620 Anm. 1). — Kp_{15}: 178° (sehr geringe Zersetzung) (ST., *B.* **44**, 1622). — Gibt bei der Destillation unter Atmosphärendruck oder beim Behandeln mit Tripropylamin in kaltem Äther Diphenylketen; bei der Destillation entsteht außerdem Tetraphenyläthylen (ST.). Beim Erhitzen von Diphenylacetylchlorid mit Benzol und Aluminiumchlorid erhält man Phenyl-benzhydryl-keton, Diphenylmethan und Triphenylmethan (RAMART-LUCAS, *C. r.* **154**, 1619; *A. ch.* [8] **30**, 413; DANILOW, Ж. **51**, 107); R.-L. erhielt außerdem ein dem Phenyl-benzhydryl-keton isomeres Produkt vom Schmelzpunkt 93—94° (vgl. Ergw. Bd. VII/VIII, S. 292).

Diphenylessigsäurejodid, Diphenylacetyljodid $C_{14}H_{11}OI = (C_6H_5)_2CH \cdot COI$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Jodwasserstoff in eine Benzol-Lösung von Diphenylacetylchlorid (STAUDINGER, ANTHES, *B.* 46, 1422). — Gelbliche Krystalle (aus Petroläther). F: 46°. — Verändert sich schnell beim Aufbewahren an feuchter Luft. Spaltet beim Erhitzen auf 150° Kohlenoxyd ab.

Diphenylessigsäureamid, Diphenylacetamid $C_{14}H_{13}ON = (C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 674)*. *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Suspension von Phenyl-benzoyldiazomethan in gesättigtem alkoholischem Ammoniak (STAUDINGER, SIEGWART, *B.* 49, 1921). — F: 167—168°.

Diphenylessigsäurenitril, Diphenylacetonitril, α-Cyan-diphenylmethan $C_{14}H_{11}N = (C_6H_5)_2CH \cdot CN$ *(S. 674)*. *B.* Beim Behandeln von Tetraphenylbernsteinsäuredinitril mit Zinkstaub in heißem Eisessig (STOLLÉ, SCHMIDT, *B.* 45, 3114). — Prismen (aus Petroläther). F: 74° (ST., SCH.).

Diphenylessigsäureester des gewöhnlichen d-Carvoxims $C_{24}H_{25}O_2N = (C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot O \cdot N:C_{10}H_{14}$. *B.* Aus Diphenylacetylchlorid und d-Carvoxim in Benzol in Gegenwart von Pyridin (RUPE, *A.* 395, 139). — Krystalle (aus Alkohol). F: 65—66°. $[\alpha]_D^{20}$: +17,6° (in Benzol; p = 9,9).

Diphenylessigsäurehydrazid, Diphenylacethydrazid $C_{14}H_{14}ON_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Diphenylessigsäureäthylester mit Hydrazinhydrat auf 150° (STOLLÉ, SCHMIDT, *B.* 45, 3122). — Prismen (aus Alkohol). F: 135°. Ziemlich schwer löslich in Äther, leicht in heißem Benzol, Alkohol und Wasser. Leicht löslich in verd. Mineralsäuren.

N.N'-Bis-[diphenylacetyl]-hydrazin $C_{28}H_{24}O_2N_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Man läßt eine ätherische Lösung von 2 Mol Diphenylacetylchlorid langsam in eine Lösung von Hydrazinhydrat in Sodalösung unter Kühlung einfließen (STOLLÉ, LAUX, *B.* 44, 1129). — Nädelchen (aus Nitrobenzol). F: 297°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Natronlauge. — Gibt beim Kochen mit Phosphorpentachlorid in Tetrachlorkohlenstoff N.N'-Bis-[α-chlor-β.β-diphenyl-äthyliden]-hydrazin (s. u.). Beim Kochen mit Phosphoroxychlorid in Benzol erhält man 2.5-Dibenzhydryl-1.3.4-oxdiazol. — Die Lösung in alkoh. Natronlauge zeigt auf Zusatz von verd. Chlorkalk-Lösung eine unbeständige Violettfärbung.

ω.ω'-Bis-[diphenylacetyl]-oxalsäuredihydrazid $C_{30}H_{26}O_4N_4 = (C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Diphenylessigsäurehydrazid mit Oxalester auf 140—170° (STOLLÉ, SCHMIDT, *B.* 45, 3122). — Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 315°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Leicht löslich in alkoholischer Natronlauge. — Gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd auf 150—180° Bis-[5-benzhydryl-1.3.4-oxdiazolyl-(2)] (Syst. No. 4707).

N.N'-Bis-[α-chlor-β.β-diphenyl-äthyliden]-hydrazin $C_{28}H_{22}N_2Cl_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CCl:N \cdot N:CCl \cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Aus N.N'-Bis-[diphenylacetyl]-hydrazin beim Kochen mit Phosphorpentachlorid in Tetrachlorkohlenstoff (STOLLÉ, LAUX, *B.* 44, 1129). — Nädelchen (aus Essigester). Leicht löslich in Benzol, Eisessig und Essigester, weniger löslich in Äther und Alkohol (ST., L.). — Gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 120—130° N.N'-Bis-[α.β-dichlor-β.β-diphenyl-äthyliden]-hydrazin (ST., L.). Liefert beim Kochen mit Natronlauge oder beim Behandeln mit alkoh. Natriummethylat- oder -äthylat-Lösung in Essigester in der Kälte Tetraphenylbernsteinsäuredinitril (ST., SCHMIDT, *B.* 45, 3113). Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 80° erhält man in schlechter Ausbeute 3.5-Dibenzhydryl-1.2.4-triazol (Syst. No. 3821) (ST., SCH., *B.* 45, 3119). Beim Erhitzen mit Anilin auf 150° entsteht 4-Phenyl-3.5-dibenzhydryl-1.2.4-triazol (Syst. No. 3821) (ST., L., *B.* 44, 1132); die entsprechenden Verbindungen entstehen bei der Einw. von p-Amino-phenol und p-Amino-dimethylanilin (ST., SCH., *B.* 45, 3118). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine blaugrüne Färbung (ST., L., *B.* 44, 1130).

α-Chlor-diphenylmethan-α-carbonsäure, Diphenylchloressigsäure $C_{14}H_{11}O_2Cl = (C_6H_5)_2CCl \cdot CO_2H$ *(S. 674)*. *B.* Durch Einw. von 3 Mol Thionylchlorid auf 1 Mol Benzilsäure in Tetrachlorkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur (STOLLÉ, *B.* 43, 2471). — Gibt beim Erwärmen mit Thionylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff Diphenylchloressigsäure-anhydrid.

Äthylester $C_{16}H_{15}O_2Cl = (C_6H_5)_2CCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 674)*. Krystalle (aus Alkohol). F: 43—44°; Kp_{14}: 185° (KLINGER, *A.* 389, 263).

Diphenylchloressigsäure-anhydrid $C_{28}H_{20}O_3Cl_2 = [(C_6H_5)_2CCl \cdot CO]_2O$. *B.* Bei mehrtägigem Kochen von 1 Mol Benzilsäure mit 6 Mol Thionylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff (STOLLÉ, *B.* 43, 2471). Beim Erwärmen von Diphenylchloressigsäure mit Thionylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff (ST.). — F: 129°. — Liefert beim Kochen mit gelbem Quecksilber-

oxyd in Benzol Benzilid (Syst. No. 2775). Beim Schütteln der Ätherlösung mit Sodalösung entsteht ein chlorfreies, ätherlösliches Produkt, das gegen 90° unter Zersetzung schmilzt. Bei der Umsetzung mit Anilin in Äther erhält man α-Anilino-diphenylessigsäure (Syst. No. 1907) und α-Anilino-diphenylessigsäure-anilid (Syst. No. 1907).

Diphenylchloressigsäure-chlorid $C_{14}H_{10}OCl_2 = (C_6H_5)_2CCl \cdot COCl$ *(S. 675)*. *B.* Durch Einw. von Thionylchlorid oder Sulfurylchlorid auf Diphenylketen im geschlossenen Rohr unter Ausschluß von Luft (STAUDINGER, GÖHRING, SCHÖLLER, *B.* 47, 48). Beim Aufbewahren von Diphenyldiazomethan mit Phosgen in Petroläther im geschlossenen Rohr (ST., ANTHES, PFENNINGER, *B.* 49, 1939). — F: 49—50° (KLINGER, *A.* 389, 255), 51° (ST., G., SCH.). Kp_{14}: 180° (KL.). — Liefert beim Auflösen in Methanol bzw. Alkohol die Methylester (bzw. Äthylester) der Diphenylchloressigsäure und der α-Methoxy-(bezw. α-Äthoxy-)diphenylessigsäure (KL., *A.* 390, 371). Gibt mit 2 Mol Anilin in Äther Diphenylchloressigsäure-anilid, beim Erwärmen mit 4 Mol Anilin α-Anilino-diphenylessigsäure-anilid (KL., *A.* 389, 255). Gibt mit Phenylhydroxylamin in Äther N-Phenyl-N-[diphenyl-chloracetyl]-hydroxylamin (Syst. No. 1932) und eine Verbindung $\begin{matrix}(C_6H_5)_2C\text{—}CO\\ |\quad\quad |\\ O\text{—}N\cdot C_6H_5\end{matrix}$ (Syst. No. 4282) (ST., JELAGIN, *B.* 44, 373).

Diphenylchloressigsäure-amid $C_{14}H_{12}ONCl = (C_6H_5)_2CCl \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 675)*. Zur Umsetzung mit Phosphorpentachlorid vgl. a. STEINKOPF, *J. pr.* [2] 81, 250.

N.N'-Bis-[α.β-dichlor-β.β-diphenyl-äthyliden]-hydrazin $C_{28}H_{20}N_2Cl_4 = (C_6H_5)_2CCl \cdot CCl{:}N \cdot N{:}CCl \cdot CCl(C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Bis-[α-chlor-β.β-diphenyl-äthyliden]-hydrazin mit Phosphorpentachlorid auf 120—130° (STOLLÉ, LAUX, *B.* 44, 1130). — Blättchen (aus Essigester). F: 164°. Leicht löslich in heißem Benzol und Eisessig, weniger in Äther und Alkohol. — Gibt in Benzollösung beim Schütteln mit Quecksilber Bis-[α-chlor-β.β-diphenyl-vinyl]-diimid (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 256).

α-Brom-diphenylmethan-α-carbonsäure, Diphenylbromessigsäure $C_{14}H_{11}O_2Br = (C_6H_5)_2CBr \cdot CO_2H$ *(S. 675)*. *B.* Aus Benzilsäure durch Erhitzen mit wäßr. Bromwasserstoffsäure im Einschmelzrohr (SALKIND, PESCHEKEROWA, *Ж.* 46, 486; *C.* 1914 II, 1269) oder durch Sättigen der Eisessiglösung bei 0° mit Bromwasserstoff (MEERWEIN, *A.* 396, 261). — Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). F: 133—134° (M.). — Beim Kochen mit Kupferpulver in Toluol erhält man Diphenylessigsäure und Tetraphenyläthylen (M.). Liefert beim Behandeln mit Methanol und konz. Schwefelsäure α-Methoxy-diphenylessigsäure-methylester (M.).

Äthylester $C_{16}H_{15}O_2Br = (C_6H_5)_2CBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von bromwasserstoffhaltigem Alkohol auf Diphenylbromessigsäure (SALKIND, PESCHEKEROWA, *Ж.* 46, 487; *C.* 1914 II, 1269). — Wurde nicht rein erhalten. Schweres Öl. Läßt sich auch im Vakuum nicht unzersetzt destillieren. — Beim Umsetzen mit Magnesium in Äther und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasser entsteht Benzilsäure; nimmt man die Umsetzung in einer Wasserstoff-Atmosphäre vor, so erhält man Diphenylessigsäure-äthylester (Hauptprodukt), Benzilsäure und α-Äthoxy-diphenylessigsäure.

Bromid $C_{14}H_{10}OBr_2 = (C_6H_5)_2CBr \cdot COBr$. *B.* Aus Diphenylketen beim Behandeln mit Phosphorpentabromid bei 100° oder beim Umsetzen mit 1 Mol Brom in Äther (STAUDINGER, *A.* 356, 121). Beim Erwärmen von Benzilsäure mit Phosphorpentabromid auf dem Wasserbad (KLINGER, NICKELL, *A.* 390, 365). — Säulen (aus Ligroin). F: 64—65° (K., N.), 65—66° (ST.). Leicht löslich in Chloroform, Äther, Benzol und Alkohol (K., N.). — Ist leicht zersetzlich (K., N.). Liefert beim Behandeln mit Zink in Äther Diphenylketen zurück (ST.). Beim Auflösen in Methanol bezw. Alkohol erhält man den Methylester (bezw. Äthylester) der α-Methoxy- (bezw. α-Äthoxy)-diphenylessigsäure (K., N.; K., *A.* 390, 371). Beim Einleiten von Ammoniak in die äther. Lösung erhält man α-Amino-diphenylessigsäure-amid, beim Umsetzen mit 2 Mol Anilin in Äther Diphenylbromessigsäure-anilid, beim Erwärmen mit überschüssigem Anilin α-Anilino-diphenylessigsäure-anilid (K., N., *A.* 390, 366, 369).

Bis-[α-chlor-β-brom-β.β-diphenyl-äthyliden]-hydrazin $C_{28}H_{20}N_2Cl_2Br_2 = (C_6H_5)_2CBr \cdot CCl{:}N \cdot N{:}CCl \cdot CBr(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Bis-[α-chlor-β.β-diphenyl-vinyl]-diimid (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 256) und Brom (STOLLÉ, LAUX, *B.* 44, 1130). — F: 175°.

4.4'-Dibrom-diphenylmethan-α-carbonsäure, Bis-[4-brom-phenyl]-essigsäure, 4.4'-Dibrom-diphenylessigsäure $C_{14}H_{10}O_2Br_2 = (C_6H_4Br)_2CH \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen einer Eisessig-Lösung von 4.4'-Dibrom-benzilsäure mit konz. Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (BILTZ, *B.* 43, 1819). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 187—188°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Wasser.

2. ***Diphenylmethan-carbonsäure-(2), 2-Benzyl-benzoesäure*** $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 676)*. *B.* Beim Kochen von 2-Benzoyl-benzoesäure mit Zinkstaub in einem Gemisch aus konz. Ammoniak und ammoniakalischer Kupfersulfat-Lösung

(SCHOLL, NEOVIUS, *B.* **44**, 1080 Anm.). Findet sich an Glucuronsäure gebunden im Harn von Kaninchen nach Injektion von Hydrobenzoin, Desoxybenzoin, Benzil oder Benzoin (SIEBURG, HARLOFF, *H.* **108**, 200). — Nadeln (aus Äther oder Benzol). F: 114° (SIE., H.). — Liefert mit Brom in der Kälte x-Brom-diphenylmethan-carbonsäure-(2) und das Dilacton $C_6H_4<\frac{C(C_6H_5)}{CO}>O\ O<\frac{C(C_6H_5)}{CO}>C_6H_4$ (Syst. No. 2776); bei Einw. von Brom bei 110—120° im geschlossenen Rohr ließ sich nur das Dilacton isolieren (BAUER, ENDRES, *J. pr.* [2] **87**, 549). — Giftwirkung der freien Säure und des Natriumsalzes auf Kaulquappen und Frösche: SIE., H., *H.* **108**, 203. — Die hellgelbe Lösung in rauchender Schwefelsäure färbt sich bei 140° rot (SCH., N.).

x-Brom-diphenylmethan-carbonsäure-(2) $C_{14}H_{11}O_2Br = C_{13}H_{10}Br \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Benzyl-benzoesäure und Brom in der Kälte (BAUER, ENDRES, *J. pr.* [2] **87**, 549). — Krystalle (aus Petroläther). F: 137—138°. — Ist gegen warme Kalilauge beständig.

3. ***Diphenylmethan-carbonsäure-(4), 4-Benzyl-benzoesäure*** $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 677)*. *B.* Neben Diphenylmethan-dicarbonsäure-(4.4') durch Kondensieren von Diphenylmethan mit Oxalylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Verseifen des Reaktionsproduktes (LIEBERMANN, *B.* **45**, 1207). — Krystalle (aus Benzol). F: 155—156° (L.). Leicht löslich in Eisessig, löslich in Benzol (L.). — Liefert mit Brom in der Kälte x.x.x-Tribrom-diphenylmethan-carbonsäure-(4), bei 110—120° im Rohr x.x-Dibrom-$\alpha.\alpha'$-diphenyl-stilben-dicarbonsäure-(4.4') (Syst. No. 1002) (BAUER, ENDRES, *J. pr.* [2] **87**, 546).

x.x.x-Tribrom-diphenylmethan-carbonsäure-(4) $C_{14}H_9O_2Br_3 = C_{13}H_8Br_3 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Benzyl-benzoesäure und Brom in der Kälte (BAUER, ENDRES, *J. pr.* [2] **87**, 546). — Schuppen (aus Petroläther). F: 218—220°. Löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol.

4. ***Diphenyl-essigsäure-(4), Diphenylylessigsäure*** $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Amid (s. u.) entsteht beim Erhitzen von Methyl-diphenylyl-keton[1]) mit festem Schwefelammonium im Autoklaven auf 215°; aus dem Amid erhält man die freie Säure durch Diazotieren und Kochen des Reaktionsgemisches mit Wasser (WILLGERODT, SCHOLTZ, *J. pr.* [2] **81**, 395). — Blättchen (aus Wasser). F: 153°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. — $AgC_{14}H_{11}O_2$. — $Ba(C_{14}H_{11}O_2)_2$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser.

Amid $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (WILLGERODT, SCHOLTZ, *J. pr.* [2] **81**, 395). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in kaltem Wasser; 1 l heißes Wasser löst ca. 0,1 g.

5. ***γ-[Naphthyl-(2)]-β-propylen-α-carbonsäure*** $C_{14}H_{12}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus γ-[Naphthyl-(2)]-paraconsäure (Syst. No. 2619) durch Erhitzen auf 200—275° oder durch langsames Destillieren (BEHREND, LUDEWIG, *A.* **379**, 358). — Stäbchen (aus Schwefelkohlenstoff), Blättchen (aus Toluol). F: 163—164°. Sehr wenig löslich in Petroläther, schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und siedendem Eisessig. Löslich in Alkali, unlöslich in Sodalösung. — Liefert bei längerem Erhitzen auf 100° 4-Oxy-phenanthren.

3. Carbonsäuren $C_{15}H_{14}O_2$.

1. ***Dibenzyl-α-carbonsäure, α.β-Diphenyl-äthan-α-carbonsäure, α.β-Diphenyl-propionsäure, Phenyl-benzyl-essigsäure, α-Phenyl-hydrozimtsäure*** $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende α-Phenyl-hydrozimtsäure*** $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Man versetzt die Lösung von inakt. α-Phenyl-hydrozimtsäure in siedendem ca. 50%igem Alkohol mit 1 Mol Strychnin und trennt das entstandene Gemisch der Strychninsalze der rechts- und linksdrehenden Säure durch Krystallisation aus Alkohol, in dem sich das Salz der linksdrehenden Säure schwerer löst; aus dem Strychninsalz erhält man die freie Säure durch Schütteln mit Magnesiumoxyd und Wasser und Behandeln des entstandenen Magnesiumsalzes mit verd. Salzsäure (RUPE, KERKOVIUS, *B.* **45**, 1401). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt unscharf bei 83—89°. $[\alpha]_D^{20}$: +94,0° (in Benzol; p = 10). — Wird durch alkoh. Kalilauge sehr rasch racemisiert. — Strychninsalz $C_{15}H_{14}O_2 + C_{21}H_{22}O_2N_2$. Zersetzt sich unterhalb 100° unter Entwicklung von Kohlensäure.

l-Menthylester $C_{25}H_{32}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Man führt rechtsdrehende α-Phenyl-hydrozimtsäure durch Behandeln mit Thionylchlorid in das Chlorid über und kocht dieses mit einem Gemisch von l-Menthol, Pyridin und Benzol (RUPE, KERKOVIUS,

[1]) Zur Konstitution s. Ergw. Bd. VII/VIII, S. 237.

B. **45**, 1403). Entsteht analog aus inakt. α-Phenyl-hydrozimtsäure; man trennt von dem gleichzeitig entstandenen l-Menthylester der linksdrehenden Säure durch Krystallisation aus 95%igem Alkohol (R., K., *B.* **45**, 1399). — Nadeln (aus Alkohol). F: 100—101°. $[\alpha]_D^{20}$: —22,0° (in Benzol; p = 10). 1 Tl. löst sich bei Zimmertemperatur in 166 Tln. 95%igem Alkohol. — Wird durch Säuren nicht verseift; bei der Verseifung mit Alkalien oder wäßrig-alkoholischem Bariumhydroxyd erhält man nur sehr schwach rechtsdrehende α-Phenyl-hydrozimtsäure.

b) ***Linksdrehende α-Phenyl-hydrozimtsäure*** $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* s. S. 284 bei der rechtsdrehenden Säure. — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt unscharf bei 83—89° (Rupe, Kerkovius, *B.* **45**, 1402). $[\alpha]_D^{20}$: —85,1° (in Benzol; p = 10). — Wird durch alkoh. Kalilauge sehr rasch racemisiert. — Strychninsalz $C_{15}H_{14}O_2 + C_{21}H_{22}O_2N_2$. Zersetzt sich schon unterhalb 100° unter Entwicklung von Kohlensäure.

l-Menthylester $C_{25}H_{32}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. Hiermit identisch ist der im *Hptw., S. 678* beschriebene l-Menthylester der inakt. α-Phenyl-hydrozimtsäure (Rupe, Kerkovius, *B.* **45**, 1400). — *B.* Analog dem l-Menthylester der rechtsdrehenden Säure (S. 284) (Rupe, Kerkovius, *B.* **45**, 1399). — Nadeln (aus Alkohol). F: 58—62° (bei langsamem Erwärmen). $[\alpha]_D^{20}$: —89,1° (in Benzol; p = 10). 1 Tl. löst sich bei Zimmertemperatur in 32 Tln. 95%igem Alkohol. — Verhält sich bei der Verseifung wie der l-Menthylester der rechtsdrehenden Säure.

c) ***Inakt. α-Phenyl-hydrozimtsäure*** $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ *(S. 678)*. *B.* {Durch Reduktion von α-Phenyl-zimtsäure .... mit Natriumamalgam .... *J.* **1878**, 821}; vgl. Rupe, Kerkovius, *B.* **45**, 1399 Anm. 2). — F: 91—92°. — Die Überführung in 2-Phenyl-hydrindon-(1) gelingt am besten durch Einw. von Aluminiumchlorid auf das Chlorid in Schwefelkohlenstoff (v. Auwers, Auffenberg, *B.* **52**, 108).

l-Menthylester $C_{25}H_{32}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. Die im *Hptw., S. 678* beschriebene Verbindung ist von Rupe, Kerkovius (*B.* **45**, 1400) als l-Menthylester der linksdrehenden α-Phenyl-hydrozimtsäure erkannt worden.

α-Phenyl-hydrozimtsäure-anhydrid $C_{30}H_{26}O_3 = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO]_2O$. *B.* In geringer Menge neben dem Chlorid bei der Einw. von Thionylchlorid auf α-Phenyl-hydrozimtsäure (v. Auwers, Auffenberg, *B.* **52**, 108). — Nadeln (aus Alkohol oder Petroläther). F: 97—98°. Kp_{16}: 240°.

α-Phenyl-hydrozimtsäure-chlorid $C_{15}H_{13}OCl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot COCl$. *B.* Aus α-Phenyl-hydrozimtsäure durch Behandeln mit Thionylchlorid (v. Auwers, Auffenberg, *B.* **52**, 107). — Kp_{14}: 177°.

α-Phenyl-hydrozimtsäureester des gewöhnlichen d-Carvoxims $C_{25}H_{27}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot O \cdot N{:}C_6H_6(CH_3) \cdot C(CH_3){:}CH_2$. *B.* Aus α-Phenyl-hydrozimtsäure-chlorid und d-Carvoxim in Benzol in Gegenwart von Pyridin (Rupe, *A.* **395**, 141). — Nadeln (aus Alkohol). F: 119—120°. $[\alpha]_D^{20}$: +12,5° (in Benzol; p = 10).

2. ***Dibenzyl-carbonsäure-(2), α-Phenyl-β-[2-carboxy-phenyl]-äthan, 2-β-Phenäthyl-benzoesäure*** $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

α,α'-Dichlor-4-nitro-2-cyan-dibenzyl, 4-Nitro-2-cyan-stilben-dichlorid $C_{15}H_{10}O_2N_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$. *B.* Bei der Einw. von Sonnenlicht auf eine mit Chlor gesättigte Lösung von 4-Nitro-2-cyan-stilben in Chloroform (Pfeiffer, *B.* **45**, 1824). — Nädelchen (aus Chloroform). F: 118—119°. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform und Benzol. — Liefert beim Erhitzen mit Pyridin im Rohr auf 150° bis 170° oder beim Kochen mit Natriumcarbonat in verd. Alkohol α-Chlor-4-nitro-2-cyan-stilben.

3. ***Dibenzyl-carbonsäure-(4), α-Phenyl-β-[4-carboxy-phenyl]-äthan, 4-β-Phenäthyl-benzoesäure*** $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kondensieren von Dibenzyl mit Oxalylchlorid in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Verseifen des Reaktionsproduktes, neben Dibenzyl-dicarbonsäure-(4.4') (Liebermann, Zsuffa, *B.* **44**, 857; L., *B.* **45**, 1209). Man stellt aus 4-Amino-dibenzyl das Nitril [langsam erstarrendes Öl; leicht löslich in Äther, schwerer in Ligroin] dar und erhitzt dieses mit Salzsäure auf 120° (v. Braun, Deutsch, Koscielski, *B.* **46**, 1516). — Nadeln oder Blättchen (aus verd. Alkohol oder aus Äther + Petroläther). F: 165° (v. B., D., K.), 173—174° (L.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol (L.), schwer in Wasser und Ligroin (v. B., D., K.). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat Benzoesäure und Terephthalsäure (L.). — $NaC_{15}H_{13}O_2$. Blättchen (aus Wasser) (L.). — $Ca(C_{15}H_{13}O_2)_2$. Nadeln (aus Wasser) (L.).

a.a'-Dichlor-2-nitro-dibenzyl-carbonsäure-(4)-äthylester, [2-Nitro-stilben-carbonsäure-(4)-äthylester]-dichlorid $C_{17}H_{15}O_4NCl_2 = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot C_6H_2(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die heiße alkoholische Lösung von 2-Nitro-4-cyan-stilben-dichlorid (PFEIFFER, *A.* 411, 122). — Krystalle (aus Alkohol). F: 88,5°.

a.a'-Dichlor-2-nitro-4-cyan-dibenzyl, 2-Nitro-4-cyan-stilben-dichlorid $C_{15}H_{10}O_2N_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot C_6H_2(NO_2) \cdot CN$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Suspension von 2-Nitro-4-cyan-stilben in Chloroform bei hellem Tageslicht (PFEIFFER, *B.* 45, 1825). — Blättchen (aus Eisessig). F: 196—197°. Ziemlich leicht löslich in Pyridin, in der Wärme in Chloroform, Eisessig und Benzol. — Gibt beim Erhitzen mit Pyridin auf 150—170° oder mit Alkohol und Natriumcarbonat auf 100° a-Chlor-2-nitro-4-cyan-stilben.

4. ***β.β-Diphenyl-äthan-a-carbonsäure, β.β-Diphenyl-propionsäure, Benzhydryl-essigsäure, β-Phenyl-hydrozimtsäure*** $C_{15}H_{14}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 680).* *B.* {Aus Zimtsäure ... und Benzol ... $AlCl_3$ ... *C.* 1908 II, 1100)} unterhalb 10° (WISLICENUS, EBLE, *B.* 50, 253). — Natrium- und Kaliumsalz sind in geschmolzenem Zustand krystallinisch-flüssig (VORLÄNDER, *B.* 43, 3128).

Äthylester $C_{17}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 680).* *B.* Durch Behandeln von β.β-Diphenyl-propionsäure mit Alkohol in Gegenwart von rauchender Schwefelsäure und Chlorwasserstoff (WISLICENUS, EBLE, *B.* 50, 253). — Nadeln (aus Petroläther). Schmilzt nicht bei 63°, sondern bei 22—23°. Kp_{12}: 190—193°. — Gibt mit Oxalsäurediäthylester und Kaliumäthylat in absol. Äther + Alkohol Benzhydryl-oxalessigsäurediäthylester.

β-Phenyl-hydrozimtsäureester des gewöhnlichen d-Carvoxims $C_{25}H_{27}O_2N = (C_6H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot N:C_6H_4(CH_3) \cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Man führt β-Phenyl-hydrozimtsäure in das Chlorid über und behandelt dieses mit d-Carvoxim in Benzol in Gegenwart von Pyridin (RUPE, *A.* 395, 143). — Nadeln (aus Alkohol). F: 89—90°. $[\alpha]_D^{20}$: +20,1° (in Benzol; p = 9,7).

5. ***a.a-Diphenyl-äthan-a-carbonsäure, a.a-Diphenyl-propionsäure, Methyl-diphenyl-essigsäure, a-Phenyl-hydratropasäure*** $C_{15}H_{14}O_2 = (C_6H_5)_2C(CH_3) \cdot CO_2H$ *(S. 681).* *B.* Durch Oxydation von β-Methyl-γ.γ-diphenyl-α-butylen mit CrO_3 (RAMART-LUCAS, *C. r.* 154, 1088; *A. ch.* [8] 30, 407; BATEMAN, MARVEL, *Am. Soc.* 49, 2915). — Nadeln. F: 173° (R.-L.). Löslich in Alkohol, Äther und Petroläther, sehr wenig löslich in Wasser (R.-L.). — $AgC_{15}H_{13}O_2$. Ist lichtempfindlich; wird leicht hydrolysiert (R.-L.).

Chlorid $C_{15}H_{13}OCl = (C_6H_5)_2C(CH_3) \cdot COCl$. *B.* Beim Behandeln von Methyl-diphenyl-essigsäure mit Thionylchlorid (RAMART-LUCAS, *C. r.* 154, 1618; *A. ch.* [8] 30, 408). — Krystalle. F: 95—96°.

Amid $C_{15}H_{15}ON = (C_6H_5)_2C(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Sättigen der äther. Lösung des Chlorids mit Ammoniak (RAMART-LUCAS, *C. r.* 154, 1618; *A. ch.* [8] 30, 408). — Blättchen. F: 149°. Löslich in Alkohol und Äther.

6. ***4-Methyl-diphenylmethan-a-carbonsäure, Phenyl-p-tolyl-essigsäure, 4-Methyl-diphenylessigsäure*** $C_{15}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende Phenyl-p-tolyl-essigsäure*** $C_{15}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Man spaltet inakt. Phenyl-p-tolyl-essigsäure in Alkohol mit Cinchonidin (MCKENZIE, WIDDOWS, *Soc.* 107, 709). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder verd. Essigsäure). F: 83—84°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig und Aceton. $[\alpha]_D^{20.4}$: +14,6° (in Aceton; c = 4,2). — Wird beim Kochen mit Kalilauge langsam inaktiviert. Liefert bei Behandlung mit Thionylchlorid und folgender Einw. von Benzol und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff inakt. ω-Phenyl-ω-p-tolyl-acetophenon. — Cinchonidinsalz. Nadeln (aus Alkohol). F: 204—205° (Zers.); $[\alpha]_D^{20}$: —35° (in Chloroform; c = 3).

Äthylester $C_{17}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung von rechtsdrehender Phenyl-p-tolyl-essigsäure (MCKENZIE, WIDDOWS, *Soc.* 107, 714). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 39—40°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{15}$: +10,4° (in Aceton; c = 8,2). — Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge inakt. Phenyl-p-tolyl-essigsäure.

l-Menthylester $C_{25}H_{32}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Man behandelt rechtsdrehende Phenyl-p-tolyl-essigsäure mit Thionylchlorid und setzt das entstandene Säurechlorid in Benzol mit l-Menthol in Gegenwart von Pyridin um (MCKENZIE, WIDDOWS, *Soc.* 107, 712). Man läßt Zink auf Phenyl-p-tolyl-chloressigsäurechlorid in Äther einwirken und setzt zu der Reaktionsflüssigkeit l-Menthol zu (WEISS, *M.* 40, 398)[1]. — Nadeln (aus verd.

[1]) Da die oben aufgeführte Verbindung von WEISS nicht ganz rein gewesen sein dürfte, läßt sich nicht entscheiden, ob sie der rechtsdrehenden oder der inaktiven Phenyl-p-tolyl-essigsäure zuzuordnen ist.

Alkohol). F: 53—54° (McK., Wi.). Kp_1: 190—196° (Weiss). $[\alpha]_D^{16}$: —53,0° (in Aceton; c = 5,7) (McK., Wi.); $[\alpha]_D$: —45,4° (in Aceton; c = 4,85) (Weiss). — Wird beim Kochen mit alkoh. Kalilauge teils racemisiert, teils zu inakt. Phenyl-p-tolylessigsäure verseift (McK., Wi.).

l-Bornylester $C_{25}H_{30}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. Öl. Kp_{13}: 240° (McKenzie, Widdows, *Soc.* **107**, 713). — Bei der Verseifung mit alkoh. Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur entsteht eine nur schwach rechtsdrehende Säure.

b) ***Linksdrehende Phenyl-p-tolyl-essigsäure*** $C_{15}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Man spaltet inakt. Phenyl-p-tolyl-essigsäure mit Cinchonidin und isoliert die linksdrehende Säure nach Entfernen des Cinchonidinsalzes der rechtsdrehenden Säure als Chininsalz (McKenzie, Widdows, *Soc.* **107**, 710). — $[\alpha]_D$: —13,9° (in Aceton).

l-Menthylester $C_{25}H_{32}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Durch Behandeln von linksdrehender Phenyl-p-tolyl-essigsäure mit Thionylchlorid und Umsetzen des entstandenen Säurechlorids mit l-Menthol in Benzol in Gegenwart von Pyridin (McKenzie, Widdows, *Soc.* **107**, 713). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 57—58°. — Bei der Verseifung mit alkoh. Kalilauge erhält man inakt. Phenyl-p-tolyl-essigsäure.

c) ***Inakt. Phenyl-p-tolyl-essigsäure*** $C_{15}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ *(S. 681)*. *B.* Zur Bildung durch Zufügen von Zinntetrachlorid zu einer kochenden Lösung von Mandelsäure in Toluol vgl. McKenzie, Widdows, *Soc.* **107**, 708. — F: 115—116°. — Liefert beim Behandeln mit Thionylchlorid und Umsetzen des entstandenen Säurechlorids mit Benzol und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff ω-Phenyl-ω-p-tolyl-acetophenon und eine krystallisierte Verbindung (F: 28—29°; Kp_{15}: 120°).

l-Menthylester $C_{25}H_{32}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ [1]. *B.* Man behandelt inakt. Phenyl-p-tolyl-essigsäure mit Thionylchlorid und setzt das entstandene Säurechlorid mit l-Menthol in Benzol in Gegenwart von Pyridin um (McKenzie, Widdows, *Soc.* **107**, 712). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 54—55°. Kp_{12}: 250°. $[\alpha]_D^{15,6}$: —59,2° (in Aceton; c = 5,6). — Bei fraktionierter Verseifung erhält man schwach linksdrehende Phenyl-p-tolyl-essigsäure.

l-Bornylester $C_{25}H_{30}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Durch Einw. von Thionylchlorid auf inakt. Phenyl-p-tolyl-essigsäure und Behandeln des entstandenen Säurechlorids mit l-Borneol in Benzol in Gegenwart von Pyridin (McKenzie, Widdows, *Soc.* **107**, 713). — Öl. Kp_{12}: 249°. Ist, frisch destilliert, hellblau.

Phenyl-p-tolyl-chloressigsäurechlorid $C_{15}H_{12}OCl_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CCl(C_6H_5) \cdot COCl$. *B.* Beim Behandeln von Phenyl-p-tolyl-glykolsäure mit Phosphorpentachlorid (Weiss, *M.* **40**, 398). — Gelbliches Öl. Läßt sich im Hochvakuum destillieren. — Ist an feuchter Luft unbeständig.

7. ***β-Diphenylyl-propionsäure*** $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* In sehr geringer Menge neben dem Amid beim Erhitzen von Äthyl-diphenylyl-keton [2]) mit festem Schwefelammonium im Autoklaven; aus dem Amid erhält man die freie Säure durch Behandeln mit salpetriger Säure und Kochen des Reaktionsproduktes mit Wasser (Willgerodt, Scholtz, *J. pr.* [2] **81**, 397). — Blättchen (aus Wasser). F: 145°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — $AgC_{15}H_{13}O_2$. Weißer Niederschlag. — $Ba(C_{15}H_{13}O_2)_2$. Blättchen. Leicht löslich in heißem Wasser.

Amid $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gelbliche Blättchen (aus Wasser). F: 196°; leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser (Willgerodt, Scholtz, *J. pr.* [2] **81**, 397).

8. ***4.4'-Dimethyl-diphenyl-carbonsäure-(x)*** $C_{15}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Oxalylchlorid und Aluminiumchlorid auf p.p-Ditolyl und nachfolgendes Verseifen, neben 4.4'-Dimethyl-diphenyl-dicarbonsäure-(x.x) und 2.7-Dimethyl-phenanthrenchinon (Lieberman, *B.* **45**, 1195). — Krystalle (aus Alkohol). F: 197°.

9. ***β-Methyl-γ-[naphthyl-(2)]-β-propylen-α-carbonsäure*** $C_{15}H_{14}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Destillation der beiden stereoisomeren β-Methyl-γ-[naphthyl-(2)]-paraconsäuren unter vermindertem Druck, neben anderen Produkten (Behrend, Klinckhard, *A.* **379**, 373). — Blättchen (aus Wasser oder Schwefelkohlenstoff bezw. Äther + Petroläther). F: 137—138°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Petroläther und Ligroin, sehr schwer in Wasser.

---

[1]) Vgl. Anm. 1 auf S. 286.
[2]) Zur Konstitution s. Ergw. Bd. VII/VIII, S. 241.

4. Carbonsäuren $C_{16}H_{16}O_2$.

1. ***α.γ-Diphenyl-propan-β-carbonsäure, β.β'-Diphenyl-isobuttersäure, Dibenzylessigsäure*** $C_{16}H_{16}O_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2CH \cdot CO_2H$ *(S. 682).* *B.* Durch Verseifen von γ-Äthoxy-α.α-dibenzyl-acetessigsäureäthylester mit alkoh. Kalilauge (SOMMELET, *C. r.* **154**, 708). — F: 86—87° (RUPE, *A.* **395**, 110). — Liefert beim Kochen mit Thionylchlorid das Chlorid, ferner in geringer Menge das Anhydrid und 2-Benzyl-hydrindon-(1) (LEUCHS, WUTKE, GIESELER, *B.* **46**, 2208). Beim Behandeln mit etwas mehr als 1 Mol Phosphorpentachlorid erhält man beinahe quantitativ das Chlorid; wendet man weniger als 1 Mol Phosphorpentachlorid in Chloroform an und destilliert das Reaktionsprodukt unter vermindertem Druck, so entsteht hauptsächlich 2-Benzyl-hydrindon-(1) (L., W., G., *B.* **46**, 2211). — Natriumsalz und Kaliumsalz sind in geschmolzenem Zustand krystallinisch-flüssig (VORLÄNDER, *B.* **43**, 3128; vgl. V., HUTH, *Ph. Ch.* **75**, 642).

l-**Menthylester** $C_{26}H_{34}O_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2CH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus Dibenzylessigsäurechlorid und l-Menthol in Gegenwart von Pyridin (RUPE, *A.* **395**, 110). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 42—43°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln außer in kaltem Alkohol und Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: —24,4° (in Benzol; p = 9,6).

Dibenzylacetat des 1-Oxy-2-benzyl-indens, 1-Dibenzylacetoxy-2-benzyl-inden $C_{32}H_{28}O_2 = \begin{matrix} CH_2—C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \\ C_6H_4 \cdot C \cdot O \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von Dibenzylessigsäurechlorid unter vermindertem Druck auf ca. 250° (LEUCHS, WUTKE, GIESELER, *B.* **46**, 2209). Beim Kochen von Dibenzylmalonsäure mit Phosphorpentoxyd in Chloroform, neben Dibenzylessigsäureanhydrid (CUTTS, *B.* **47**, 1658). — Krystalle (aus Benzol oder Eisessig). F: 145° (C.), 144—145° (L., W., G.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther und kaltem Alkohol, sehr leicht in Chloroform; löslich in ca. 100 Tln. heißem Alkohol (L., W., G.). — Zersetzt sich bei der Destillation unter vermindertem Druck fast völlig unter Bildung von Dibenzylessigsäure und anderen Produkten (L., W., G.). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in siedendem Aceton erhält man Phthalsäure, Benzaldehyd und Benzoesäure (L., W., G.). Liefert beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid in Chloroform Dibenzylessigsäurechlorid und 2-Chlor-2-benzyl-hydrindon-(1) (L., W., G.). Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge Dibenzylessigsäure und 2-Benzyl-hydrindon-(1) (L., W., G.). Bei der Einw. von Hydroxylamin entsteht anscheinend das Oxim des 2-Benzyl-hydrindons-(1) (C.).

Dibenzylessigsäure-anhydrid $C_{32}H_{30}O_3 = [(C_6H_5 \cdot CH_2)_2CH \cdot CO]_2O$. *B.* Aus Dibenzylessigsäure durch Einw. von Acetylchlorid (VERKADE, *R.* **37**, 336). Bei sehr langsamem Zufügen von 2 Tln. Phosphorpentoxyd zu einer siedenden Lösung von 1 Tl. Dibenzylmalonsäure in Chloroform (CUTTS, *B.* **47**, 1658). Man erwärmt Dibenzylmalonsäure 2 Stdn. mit 1 Mol Thionylchlorid in Äther und destilliert das Reaktionsprodukt unter vermindertem Druck (L., W., G., *B.* **46**, 2207). — Krystalle (aus Alkohol oder Ligroin). F: 75—76° (L., W., G.), 77° (V.), 78° (C.). Kp_{15}: 278—280° (korr.) (L., W., G.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Eisessig und Petroläther, leicht in anderen organischen Lösungsmitteln (L., W., G.). — Liefert in äther. Lösung mit Ammoniak Dibenzylessigsäure-amid und das Ammoniumsalz der Dibenzylessigsäure (L., W., G.). Gibt in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung mit Überchlorsäure eine rötlich-braune Färbung, mit Ferricyanwasserstoffsäure eine unbeständige Additionsverbindung (V., *R.* **37**, 335, 338).

Dibenzylessigsäure-chlorid $C_{16}H_{15}OCl = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2CH \cdot COCl$. *B.* Aus Dibenzylessigsäure durch Einw. von Thionylchlorid (LEUCHS, WUTKE, GIESELER, *B.* **46**, 2208) oder Phosphorpentachlorid (L., W., G., *B.* **46**, 2211; vgl. SCHNEIDEWIND, *B.* **21**, 1328). Beim Kochen von Dibenzylmalonsäure mit ca. 6 Mol Thionylchlorid (L., W., G., *B.* **46**, 2206). — Fast farbloses Öl. Kp_{19}: 207—208° (korr.); Kp_{15}: 203—204° (korr.) (L., W., G.). Löslich in allen organischen Lösungsmitteln (L., W., G.). — Liefert beim Erhitzen auf ca. 250° unter vermindertem Druck das Dibenzylacetat des 1-Oxy-2-benzyl-indens (s. o.) (L., W., G., *B.* **46**, 2209).

Bis-[2-nitro-benzyl]-essigsäure, 2.2'-Dinitro-dibenzylessigsäure $C_{16}H_{14}O_6N_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2CH \cdot CO_2H$ *(S. 683).* *B.* Beim Erhitzen von Bis-[2-nitro-benzyl]-cyanessigsäuremethylester mit ca. 80%iger Schwefelsäure auf 190° (MECH, *C. r.* **157**, 942). — F: 149°.

Bis-[4-nitro-benzyl]-essigsäure, 4.4'-Dinitro-dibenzylessigsäure $C_{16}H_{14}O_6N_2 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2CH \cdot CO_2H$ *(S. 683).* *B.* Beim Erhitzen von Bis-[4-nitro-benzyl]-cyanessigsäuremethylester mit ca. 80%iger Schwefelsäure auf 190° (MECH, *C. r.* **157**, 942). — Schuppen. F: 183—184°.

2. ***β.γ-Diphenyl-propan-α-carbonsäure, β.γ-Diphenyl-buttersäure*** $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 683).* *B.* Beim Schütteln von β-Benzyl-zimtsäure mit Natriumamalgam in alkal. Lösung (RUHEMANN, *Soc.* **97**, 460). — Prismen

(aus verd. Alkohol). F: 95—96°. Schwer löslich in Petroläther, leicht in Alkohol und Chloroform.

3. ***α.β-Diphenyl-propan-α-carbonsäure, α.β-Diphenyl-buttersäure, β-Methyl-α-phenyl-hydrozimtsäure*** $C_{16}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von jeder der beiden stereoisomeren Formen des α.β-Diphenyl-butyronitrils (s. u.) mit konz. Salzsäure und Eisessig auf 180° erhält man ein Gemisch zweier stereoisomerer α.β-Diphenyl-buttersäuren, die man durch fraktionierte Krystallisation trennt (RAMART-LUCAS, *C. r.* **155**, 41; *A. ch.* [8] **30**, 424).

a) Höherschmelzende Form. Nadeln. F: 180—181°. Schwer löslich in Alkohol und Äther.

b) Niedrigerschmelzende Form. F: 133—134°. Löslich in Alkohol und Äther.

α.β-Diphenyl-butyronitril $C_{16}H_{15}N = CH_3 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Entsteht in 2 stereoisomeren Formen, wenn man 1 Mol α-Phenyl-cis-zimtsäurenitril (F: 86°) in kleinen Mengen zu einer siedenden Lösung von Methylmagnesiumjodid in Äther zusetzt und das Reaktionsprodukt mit verd. Salzsäure und Eis behandelt (RAMART-LUCAS, *C. r.* **155**, 40; *A. ch.* [8] **30**, 423).

a) Feste Form. Nadeln (aus Alkohol+Petroläther). F: 129—130°. Kp_{16}: 210—212°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Petroläther in der Kälte.

b) Flüssige Form. Kp_{15}: 188—192°.

Jede der beiden Formen liefert beim Erhitzen mit Eisessig und konz. Salzsäure auf 180° ein Gemisch der beiden stereoisomeren α.β-Diphenyl-buttersäuren; das feste Nitril liefert als Hauptprodukt die niedrigerschmelzende Säure, während aus dem flüssigen Nitril hauptsächlich die höherschmelzende Säure entsteht.

4. ***4'-Methyl-dibenzyl-carbonsäure-(4)*** $C_{16}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

α.α'-Dichlor-2-nitro-4'-methyl-4-cyan-dibenzyl, 2-Nitro-4'-methyl-4-cyan-stilbendichlorid $C_{16}H_{12}O_2N_2Cl_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot C_6H_2(NO_2) \cdot CN$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Suspension von 2-Nitro-4'-methyl-4-cyan-stilben in Chloroform erhält man ein Gemisch zweier Formen, das man durch Krystallisation aus Eisessig trennt (PFEIFFER, *A.* **411**, 142).

a) Höherschmelzende Form. Nadeln (aus Eisessig). F: 175—176°. Löslich in Eisessig.

b) Niedrigerschmelzende Form. Asbestartige Nadeln (aus Eisessig). F: 130—131°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig.

Das Gemisch der beiden Formen geht beim Belichten mit Sonnenlicht in Pyridin-Lösung in 2-p-Tolyl-6-cyan-isatogen (Syst. No. 3366) über. Liefert beim Kochen mit Pyridin α-Chlor-2-nitro-4'-methyl-4-cyan-stilben.

5. ***α.α-Diphenyl-propan-β-carbonsäure, β.β-Diphenyl-isobuttersäure, α-Methyl-β.β-diphenyl-propionsäure, α-Methyl-β-phenyl-hydrozimtsäure*** $C_{16}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ *(S. 685)*. *B.* Durch Reduktion von α-Methyl-β.β-diphenyl-acrylsäure mit Natriumamalgam in alkal. Lösung (DE FAZI, *R. A. L.* [5] **25** I, 98; *G.* **46** I, 280). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 164—165°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform. — $NaC_{16}H_{15}O_2$. Blätter (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

6. ***α.α-Diphenyl-propan-α-carbonsäure, α.α-Diphenyl-buttersäure, Äthyl-diphenyl-essigsäure*** $C_{16}H_{16}O_2 = C_2H_5 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$ *(S. 685)*. *B.* Bei der Oxydation von α-Äthyl-α.α-diphenyl-aceton mit Natriumhypobromit (MEERWEIN, *A.* **419**, 158). [Das Nitril entstand einmal .... *A.* **275**, 85)]; bei Anwendung von Natriumamid an Stelle von Natriumäthylat verläuft die Kondensation glatt (RAMART-LUCAS, *A. ch.* [8] **30**, 417). — Blättchen (aus Alkohol). F: 172—173,5° (M.).

7. ***3.3'-Dimethyl-diphenylmethan-α-carbonsäure, Di-m-tolyl-essigsäure, 3.3'-Dimethyl-diphenylessigsäure*** $C_{16}H_{16}O_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2CH \cdot CO_2H$.

4.6.4'.6'-Tetranitro-3.3'-dimethyl-diphenylmethan-α-carbonsäureäthylester, 4.6.4'.6'-Tetranitro-3.3'-dimethyl-diphenylessigsäureäthylester $C_{18}H_{16}O_{10}N_4 = [CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2]_2CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4.6-Dinitro-3-methyl-phenylessigsäureäthylester und 5-Chlor-2.4-dinitro-toluol in alkoh. Natriumäthylat-Lösung bei Zimmertemperatur (BORSCHE, FIEDLER, *B.* **46**, 2126). — Gelbliche Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 159° bis 160°.

8. ***4'-Äthyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 2-[4-Äthyl-benzyl]-benzoesäure*** $C_{16}H_{16}O_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 4'-Äthyl-benzophenon-carbonsäure-(2) mit Zinkstaub, verd. Natronlauge und ammoniakalischer Kupfersulfat-Lösung (SCHOLL, POTSCHIWAUSCHEG, LENKO, *M.* **32**, 692). — Nadeln (aus Eisessig

oder verd. Alkohol). F: 86°. Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Beim Auflösen in konz. Schwefelsäure erhält man 2-Äthyl-anthron-(9).

9. ***γ-Diphenylyl-buttersäure*** $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Neben dem Amid beim Erhitzen von Propyl-diphenylyl-keton[1]) mit festem Schwefelammonium im Autoklaven auf 200°; aus dem Amid erhält man die Säure durch Behandeln mit salpetriger Säure und Kochen des Reaktionsproduktes mit Wasser (WILLGERODT, SCHOLTZ, *J. pr.* [2] **81**, 399). — Blättchen. F: 100°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer in heißem Wasser. — $AgC_{16}H_{15}O_2$. Weißer Niederschlag. — $Ba(C_{16}H_{15}O_2)_2$. Blättchen. Leicht löslich in heißem Wasser.

Amid $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Blättchen (aus Wasser). F: 144°; leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr wenig in heißem Wasser (WILLGERODT, SCHOLTZ, *J. pr.* [2] **81**, 399).

10. ***2'-Isopropyl-diphenyl-carbonsäure-(2)*** $C_{16}H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Dimethylphenanthron (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 269) mit Kaliumhydroxyd auf 220—240° (MEERWEIN, *A.* **396**, 249). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 104° bis 106°. Leicht löslich in Äther, Benzol und heißem Ligroin. — **Kaliumsalz.** Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Sehr wenig löslich in Kalilauge.

5. Carbonsäuren $C_{17}H_{18}O_2$.

1. ***α.δ-Diphenyl-butan-α-carbonsäure, α.δ-Diphenyl-n-valeriansäure*** $C_{17}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ *(S. 686)*. *B.* Das Natriumsalz bezw. das Nitril entsteht beim Hydrieren des Natriumsalzes bezw. Nitrils der α-Phenyl-cinnamalessigsäure in Wasser bezw. Aceton in Gegenwart von kolloidalem Palladium (BORSCHE, *B.* **45**, 624). Man verseift das Nitril durch mehrtägiges Erwärmen mit alkoh. Kalilauge (B.). — Nadeln (aus Ligroin). F: 80—81°.

Nitril $C_{17}H_{17}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 79° (BORSCHE, *B.* **45**, 624). Destilliert bei gewöhnlichem Druck unzersetzt.

2. ***α.δ-Diphenyl-butan-β-carbonsäure, γ-Phenyl-α-benzyl-buttersäure. Benzyl-β-phenäthyl-essigsäure*** $C_{17}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ *(vgl. S. 686)*. *B.* Beim Erhitzen von Benzyl-β-phenäthyl-malonsäure auf 160° (RUPE, *A.* **395**, 116). — Krystalle (aus 50%iger Essigsäure). F: 59—61°. Kp_5: 230°; Kp_{11}: 234—235°. Sehr leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln außer in Wasser.

l-Menthylester $C_{27}H_{36}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Man behandelt γ-Phenyl-α-benzyl-buttersäurechlorid in Benzol mit l-Menthol und Pyridin (RUPE, *A.* **395**, 116). — Spieße. F: 102°. $[\alpha]_D^{20}$: —36,7° (in Benzol; p = 10).

Chlorid $C_{17}H_{17}OCl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot COCl$. *B.* Beim Behandeln von γ-Phenyl-α-benzyl-buttersäure mit Phosphortrichlorid oder besser beim Kochen mit Thionylchlorid (RUPE, *A.* **395**, 117). — Gelbliches Öl. — Geht bei der Destillation zum größeren Teil in 2-β-Phenäthyl-hydrindon-(1) über.

3. ***β.γ-Diphenyl-butan-α-carbonsäure, β.γ-Diphenyl-n-valeriansäure*** $C_{17}H_{18}O_2 = CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von β.γ-Diphenyl-valerolacton (Syst. No. 2467) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor auf 170° (MEERWEIN, *J. pr.* [2] **97**, 269). — Prismatische Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff + Ligroin). F: 109°. Kp_{20}: ca. 235°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. — **Natriumsalz** ist schwer löslich in Natronlauge.

4. ***β.γ-Diphenyl-butan-β-carbonsäure, α-Methyl-α.β-diphenyl-buttersäure, α.β-Dimethyl-α-phenyl-hydrozimtsäure*** $C_{17}H_{18}O_2 = CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(CH_3)(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen des Nitrils (s. u.) mit Eisessig und konz. Salzsäure im Rohr auf 180° (RAMART-LUCAS, *C. r.* **155**, 42; *A. ch.* [8] **30**, 427). — Nadeln. F: 181—182°. Schwer löslich in Petroläther, löslich in Alkohol und Äther in der Wärme.

Nitril $C_{17}H_{17}N = CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(CH_3)(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus α.β-Diphenyl-butyronitril (S. 289) durch Kochen mit Natriumamid in Benzol und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Methyljodid (RAMART-LUCAS, *C. r.* **155**, 41; *A. ch.* [8] **30**, 426). Aus α-Phenyl-cis-zimtsäure-nitril (F: 86°) und 2 Mol Methylmagnesiumjodid in siedendem Äther (R.-L.). — Öl. Kp_{16}: 195—196°.

[1]) Zur Konstitution s. Ergw. Bd. VII/VIII, S. 245.

5. ***α.α-Diphenyl-butan-β-carbonsäure, α-Äthyl-β.β-diphenyl-propionsäure, α-Äthyl-β-phenyl-hydrozimtsäure*** $C_{17}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$ *(S. 687).* *B.* Beim Erhitzen von α-Äthyl-β-phenyl-zimtsäure mit Natriumamalgam in Natronlauge (DE FAZI, *R. A. L.* [5] **25** I, 96; *G.* **46** I, 276). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 167—168°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Benzol und Chloroform.

6. ***β-Methyl-α.α-diphenyl-propan-α-carbonsäure, α.α-Diphenyl-isovaleriansäure, Isopropyl-diphenyl-essigsäure*** $C_{17}H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Nitril entsteht beim Kochen von Diphenylacetonitril mit Natriumamid in Benzol und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Isopropyljodid; man verseift das Nitril durch Erhitzen mit Eisessig und konz. Salzsäure im Rohr auf 180° (RAMART-LUCAS, *C. r.* **154**, 1620; *A. ch.* [8] **30**, 419). — Nadeln. F: 166°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer löslich in Petroläther, unlöslich in kaltem Wasser.

Anhydrid $C_{34}H_{34}O_3 = [(CH_3)_2CH \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO]_2O$. *B.* Bei der Verseifung des Nitrils mit konz. Salzsäure und Eisessig bei 180°, neben der freien Säure und einer Verbindung $C_{16}H_{16}O_2$ (s. u.) (RAMART-LUCAS, *C. r.* **154**, 1620; *A. ch.* [8] **30**, 419). — Krystalle. F: 162—163°. Löslich in Alkohol, Äther und Petroläther, unlöslich in Wasser und Sodalösung. — Wird durch heiße Kalilauge zu Isopropyl-diphenyl-essigsäure verseift.

Nitril $C_{17}H_{17}N = (CH_3)_2CH \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CN$. *B.* s. o. bei der Säure. — Kp_{15}: 193—195° (RAMART-LUCAS, *C. r.* **154**, 1620; *A. ch.* [8] **30**, 417). — Liefert bei der Verseifung mit Eisessig und konz. Salzsäure im Rohr bei 180° Isopropyl-diphenyl-essigsäure, deren Anhydrid und eine Verbindung $C_{16}H_{16}O_2$ (s. u.).

Verbindung $C_{16}H_{16}O_2$. *B.* Neben Isopropyl-diphenyl-essigsäure und deren Anhydrid beim Verseifen des Nitrils (s. o.) mit Eisessig und konz. Salzsäure im Rohr bei 180° (RAMART-LUCAS, *C. r.* **154**, 1620; *A. ch.* [8] **30**, 420). — Prismen. F: 109—110°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in organischen Flüssigkeiten. Löst sich unverändert in heißer alkoholischer Kalilauge.

7. ***4'-Propyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 2-[4-Propyl-benzyl]-benzoesäure*** $C_{17}H_{18}O_2 = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 4'-Propyl-benzophenon-carbonsäure-(2) mit Zinkstaub, konz. Ammoniak und ammoniakalischer Kupfersulfat-Lösung (SCHOLL, POTSCHIWAUSCHEG, LENKO, *M.* **32**, 700). — Nadeln (aus Wasser). F: 80—81°. Schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol, Chloroform, Eisessig und Aceton. — Beim Auflösen in konz. Schwefelsäure erhält man 2-Propyl-anthron-(9).

8. ***4'-Isopropyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 2-[4-Isopropyl-benzyl]-benzoesäure*** $C_{17}H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 4'-Isopropyl-benzophenon-carbonsäure-(2) mit Zinkstaub, verd. Natronlauge und ammoniakalischer Kupfersulfat-Lösung (SCHOLL, POTSCHIWAUSCHEG, LENKO, *M.* **32**, 706). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 111°. — Gibt beim Auflösen in konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur oder beim Erhitzen mit wasserfreiem Zinkchlorid auf 120° 2-Isopropyl-anthron-(9).

9. ***3-Methyl-4'-isopropyl-diphenyl-carbonsäure-(2)*** $C_{17}H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$ *(S. 688).* Zur Konstitution vgl. BUCHER, *Am. Soc.* **32**, 374.

6. **β.γ.ε (oder β.δ.ε)-Trimethyl-α.ζ-diphenyl-hexan-β-carbonsäure** $C_{22}H_{26}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ oder $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$.

Amid $C_{22}H_{29}ON = C_{21}H_{27} \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von 1.2.4-Trimethyl-1.4-dibenzyl-cyclopentanon-(5) mit Natriumamid in Xylol (HALLER, CORNUBERT, *C. r.* **158**, 1740). — Krystalle (aus Alkohol). F: 138—139° (korr.).

9. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_2$.

1. **Fluoren-carbonsäure-(9), Diphenylenessigsäure** $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} CH \cdot CO_2H$ *(S. 690).* *B.* Durch Einw. von Kohlendioxyd auf Fluoren-natrium (WEISSGERBER, s. bei WISLICENUS, RUTHING, *B.* **46**, 2771 Anm.) oder auf Fluorenyl-(9)-magnesiumbromid bei 100° (GRIGNARD, COURTOT, *C. r.* **152**, 1493; C., *A. ch.* [9] **4**, 85). In geringer Menge beim Erhitzen von Fluoren mit Oxalylchlorid im Rohr auf 160—170° und

nachfolgenden Verseifen (LIEBERMANN, ZSUFFA, *B.* 44, 206). Durch Einw. von Aluminiumchlorid auf warme Benzol-Lösungen von Benzilsäure, Benzoylameisensäure oder Benzoylameisensäureäthylester (VORLÄNDER, PRITZSCHE, *B.* 46, 1794). Das Nitril entsteht beim Erwärmen des *α*- oder *β*-Oxims des 9-Formyl-fluorens in Äther mit Thionylchlorid (WISLICENUS, RUSS, *B.* 43, 2727) oder beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Mischung von Benzoylcyanid, Aluminiumchlorid und Benzol bei Zimmertemperatur (V., *B.* 44, 2468); man verseift das Nitril durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150—160° (WI., R.; V.) oder durch Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas rotem Phosphor (V.). — Nadeln (aus Essigsäure, Benzol oder Benzol + Petroläther). F: 220—222° (L., Zs.), 225° (C.), 222—225° (Zers.); die Zersetzung beginnt bei 90—110° (V., P.). — Gibt beim Erhitzen mit Thionylchlorid neben dem Chlorid etwas *a.a*;*a'.a'*-Bis-diphenylen-bernsteinsäuredichlorid; bei 200-stdg. Erhitzen mit Thionylchlorid erhält man Diphenylen-chloressigsäurechlorid (STOLLÉ, WOLF, *B.* 46, 2248). Die wäßr. Lösung des Natriumsalzes ist in einer Wasserstoff-Atmosphäre beständig; beim Einleiten von Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur entsteht Fluorenon; beim Kochen der Lösung erhält man auch in Gegenwart von Sauerstoff hauptsächlich Fluoren (WI., RUTHING, *B.* 46, 2770).

Äthylester $C_{16}H_{14}O_2 = C_{12}H_9 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 691)*. Nadeln (aus Alkohol). F: 44—45° (WISLICENUS, MOCKER, *B.* 46, 2775). Kp_{19}: 207—209°. — Liefert in äther.-alkoh. Lösung bei Einw. von Natriumäthylat bezw. Kaliumäthylat oder bei Einw. der freien Metalle in einer Wasserstoff-Atmosphäre eine Natrium- bezw. Kaliumverbindung; an feuchter Luft entsteht diphenylenglykolsaures Natrium. Die Natrium- oder Kaliumverbindung liefert mit Jod in Alkohol + Äther im Wasserstoffstrom *a.a*;*a'.a'*-Bis-diphenylenbernsteinsäurediäthylester. Mit Methyljodid liefert die Kaliumverbindung in Alkohol + Äther im Wasserstoffstrom 9-Methyl-fluoren-carbonsäure-(9)-äthylester; reagiert analog mit anderen Halogenverbindungen. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erhitzen grün, oberhalb 200° trübe und rotviolett. — Die Natriumverbindung löst sich leicht in Alkohol-Äther-Gemisch mit blaugrüner Fluorescenz. — $KC_{16}H_{13}O_2 + C_2H_5 \cdot OH$. Gelbe mikroskopische Prismen. Zerfließlich. Wird durch trockne Luft zum Kaliumsalz des Diphenylenglykolsäureäthylesters oxydiert. Wird durch Wasser zersetzt.

Chlorid $C_{14}H_9OCl = C_{12}H_9 \cdot COCl$. *B.* Bei 1—2-stdg. Kochen von Diphenylenessigsäure mit Thionylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff (STOLLÉ, WOLF, *B.* 46, 2249; vgl. VORLÄNDER, PRITZSCHE, *B.* 46, 1794). — Krystalle (aus Äther). F: 77° (St., W.). Leicht löslich in Äther, Benzol und Ligroin (St., W.). — Ist sehr zersetzlich (St., W.; V., Pr.). Liefert mit Chlor in siedendem Tetrachlorkohlenstoff *a.a*;*a'.a'*-Bis-diphenylen-bernsteinsäuredichlorid (St., W.). Wird durch Wasser leicht zu Diphenylenessigsäure verseift (St., W.).

Amid $C_{14}H_{11}ON = C_{12}H_9 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Ammoniak auf das Chlorid in Benzol bezw. Äther (VORLÄNDER, PRITZSCHE, *B.* 46, 1794; STOLLÉ, WOLF, *B.* 46, 2249). — Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). F: ca. 250° (V., P.), 251° (St., W.). Leicht löslich in der Wärme in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, sehr wenig in Äther und Ligroin (St., W.). — Wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Einschlußrohr zu Diphenylenessigsäure verseift (St., W.).

Nitril, 9-Cyan-fluoren $C_{14}H_9N = C_{12}H_9 \cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen des Amids mit Phosphorpentoxyd (VORLÄNDER, PRITZSCHE, *B.* 46, 1794). Weitere Bildungsweisen s. im Artikel Fluorencarbon-säure-(9). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 151—152° (V., *B.* 44, 2468; WISLICENUS, RUSS, *B.* 43, 2727). Schwer löslich in Wasser, leicht in warmen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther (W., R.). — Gibt beim Behandeln mit Kalilauge und Wasserstoffperoxyd Fluorenon (W., R.). — Löst sich in heißer Natronlauge mit hellgelber Farbe und bläulichgrüner Fluorescenz (W., R.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen schwach rosa-violett (V.).

Hydrazid $C_{14}H_{12}ON_2 = C_{12}H_9 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus Diphenylenessigsäure-äthylester und Hydrazinhydrat bei 120° (STOLLÉ, MÜNZEL, WOLF, *B.* 46, 2341). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 360° (Zers.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in heißem Alkohol und Methanol. Reduziert ammoniakalische Silbernitrat-Lösung in der Kälte. — Hydrochlorid. Schuppen.

Diphenylenessigsäure-isopropylidenhydrazid $C_{17}H_{16}ON_2 = C_{12}H_9 \cdot CO \cdot NH \cdot N{:}C(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen des Hydrazids mit Aceton (STOLLÉ, MÜNZEL, WOLF, *B.* 46, 2341). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei schnellem Erhitzen bei ca. 200°. Löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser.

Diphenylenessigsäure-benzalhydrazid $C_{21}H_{16}ON_2 = C_{12}H_9 \cdot CO \cdot NH \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Hydrazid und Benzaldehyd in Alkohol + wenig Eisessig (STOLLÉ, MÜNZEL, WOLF, *B.* 46, 2341). — Nadeln (aus Alkohol). Beginnt bei ca. 250° zu sintern, zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Äther, ziemlich schwer in heißem Alkohol.

N.N'-Bis-[diphenylen-acetyl]-hydrazin $C_{28}H_{20}O_2N_2 = C_{12}H_8 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_{12}H_8$. *B.* Beim Erhitzen von Diphenylenessigsäure-hydrazid mit Diphenylenessigsäure-äthylester auf 250° (STOLLÉ, MÜNZEL, WOLF, *B.* **46**, 2342). Aus Diphenylenessigsäure-chlorid und Hydrazinhydrat in Äther (ST., M., W.). — Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 340°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Die Lösung in alkoh. Natronlauge oder natriumäthylathaltigem Alkohol gibt auf Zusatz von Chlorkalk-Lösung eine unbeständige rotviolette Färbung.

N.N'-Bis-[α-chlor-β.β-diphenylen-äthyliden]-hydrazin $C_{28}H_{18}N_2Cl_2 = C_{12}H_8 \cdot CCl{:}N \cdot N{:}CCl \cdot C_{12}H_8$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Bis-[diphenylen-acetyl]-hydrazin mit Phosphorpentachlorid in Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff (STOLLÉ, MÜNZEL, WOLF, *B.* **46**, 2342). — Krystalle (aus Benzol). F: ca. 192° (Rotfärbung). Leicht löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Essigester, Aceton und Benzol, schwer in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Die Lösung in Benzol gibt bei gewöhnlicher Temperatur bei der Einw. von alkoh. Natriumäthylat-Lösung, Ammoniak, Quecksilberoxyd, Bleioxyd oder Zinkstaub + Eisessig α.α; α'.α'-Bis-diphenylen-bernsteinsäure-dinitril. Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 180—200° N.N'-Bis-[α.β-dichlor-β.β-diphenylen-äthyliden]-hydrazin. Beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid und Phosphorpentoxyd in Benzol auf dem Wasserbad entsteht 2.5-Di-[fluorenyl-(9)]-1.3.4-oxdiazol (ST., M., W., *B.* **46**, 2346). Beim Kochen mit Hydrazinhydrat in Benzol erhält man 3.6-Di-[fluorenyl-(9)]-dihydro-1.2.4.5-tetrazin (Syst. No. 4034) und 4-Amino-3.5-di-[fluorenyl-(9)]-1.2.4-triazol (Syst. No. 3823) (ST., M., W., *B.* **46**, 2348).

9-Chlor-fluoren-carbonsäure-(9), Diphenylen-chloressigsäure $C_{14}H_9O_2Cl = C_{12}H_8Cl \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Thionylchlorid auf Diphenylenglykolsäure in Tetrachlorkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur (STOLLÉ, *B.* **43**, 2471 Anm. 3). — Krystalle (aus Benzol). F: 171°.

9-Chlor-fluoren-carbonsäure-(9)-methylester, Diphenylen-chloressigsäure-methylester $C_{15}H_{11}O_2Cl = C_{12}H_8Cl \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Diphenylenchloressigsäurechlorid und Methanol (KLINGER, *A.* **389**, 243). Man sättigt eine Lösung von Diphenylenglykolsäure in der 5-fachen Menge Methanol bei 0° mit Chlorwasserstoff und erhitzt die Reaktionsflüssigkeit 6 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 100° (KL., *A.* **389**, 241). — Blättchen (aus Benzol oder Chloroform + Alkohol). F: 113—114°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und heißem Eisessig, schwer in Alkohol.

9-Chlor-fluoren-carbonsäure-(9)-äthylester, Diphenylen-chloressigsäure-äthylester $C_{16}H_{13}O_2Cl = C_{12}H_8Cl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 691)*. Blättchen (aus Benzol + Ligroin). F: 47° (KLINGER, *A.* **389**, 244).

9-Chlor-fluoren-carbonsäure-(9)-chlorid, Diphenylen-chloressigsäure-chlorid $C_{14}H_8OCl_2 = C_{12}H_8Cl \cdot COCl$ *(S. 691)*. *B.* Aus Diphenylen-diazomethan und Phosgen in Petroläther im Rohr (STAUDINGER, GAULE, *B.* **49**, 1959). Bei 200-stdg. Erhitzen von Diphenylenessigsäure oder Diphenylenessigsäurechlorid mit Thionylchlorid (STOLLÉ, WOLF, *B.* **46**, 2251). Aus Diphenylenglykolsäure und Phosphorpentachlorid bei 0° ohne Lösungsmittel (KLINGER, *A.* **389**, 242). — Krystalle (aus Benzol), Nadeln (aus Äther). F: 111,5—112,5° (STAUD., Priv.-Mitt.). Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Ligroin (KL.). — Gibt mit 2 Mol Anilin in Äther Diphenylenchloressigsäure-anilid, beim Erwärmen mit überschüssigem Anilin α-Anilino-diphenylenessigsäure-anilid (KL., *A.* **389**, 245).

9-Chlor-fluoren-carbonsäure-(9)-amid, Diphenylen-chloressigsäure-amid $C_{14}H_{10}ONCl = C_{12}H_8Cl \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine äther. Lösung von Diphenylen-chloressigsäure-chlorid unter Eiskühlung (KLINGER, *A.* **389**, 244). — Blättchen (aus Äther). F: 194°. Leicht löslich in heißem Alkohol, ziemlich schwer in Äther, Benzol und Chloroform.

N.N'-Bis-[α.β-dichlor-β.β-diphenylen-äthyliden]-hydrazin $C_{28}H_{16}N_2Cl_4 = C_{12}H_8Cl \cdot CCl{:}N \cdot N{:}CCl \cdot C_{12}H_8Cl$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Bis-[α-chlor-β.β-diphenylen-äthyliden]-hydrazin mit Phosphorpentachlorid auf 180—200° (STOLLÉ, MÜNZEL, WOLF, *B.* **46**, 2343). Bei der Einw. von Chlor auf Bis-[α-chlor-β.β-diphenylen-vinyl]-diimid (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 274) (ST., M., W.). — Rötliche Krystalle (aus Benzol). F: 240° (Rotfärbung). Leicht löslich in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Essigester, schwer löslich in Alkohol und Aceton, sehr wenig in Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser. — Beim Schütteln der Lösungen mit Quecksilber und beim Kochen in hochsiedenden Lösungsmitteln (z. B. Nitrobenzol) entsteht Bis-[α-chlor-β.β-diphenylen-vinyl]-diimid.

9-Brom-fluoren-carbonsäure-(9)-methylester, Diphenylen-bromessigsäure-methylester $C_{15}H_{11}O_2Br = C_{12}H_8Br \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Diphenylenbromessigsäurebromid und Methanol (KLINGER, *A.* **389**, 249). — Gelbliche Blättchen (aus Chloroform + Methanol). F: 108,5—109°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol, schwer in siedendem Ligroin.

9-Brom-fluoren-carbonsäure-(9)-äthylester, Diphenylen-bromessigsäure-äthylester $C_{16}H_{13}O_2Br = C_{12}H_8Br \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Alkohol auf Diphenylenbromessigsäurebromid (KLINGER, *A.* **389**, 250). — F: 76°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol und Ligroin.

9-Brom-fluoren-carbonsäure-(9)-bromid, Diphenylen-bromessigsäure-bromid $C_{14}H_8OBr_2 = C_{12}H_8Br \cdot COBr$. *B.* Beim Erwärmen von Diphenylenglykolsäure mit 2 Mol Phosphorpentabromid (KLINGER, *A.* **389**, 249). — Gelbliche Prismen (aus Ligroin). F: 137° bis 138°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol. — Liefert mit Ammoniak in Benzol Diphenylenbromessigsäureamid. Gibt mit 2 Mol Anilin Diphenylenbromessigsäure-anilid, mit überschüssigem Anilin α-Anilino-diphenylenessigsäure-anilid.

9-Brom-fluoren-carbonsäure-(9)-amid, Diphenylen-bromessigsäure-amid $C_{14}H_{10}ONBr = C_{12}H_8Br \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine Benzol-Lösung von Diphenylenbromessigsäurebromid (KLINGER, *A.* **389**, 251). — Gelbliche Nädelchen (aus Benzol). F: 175°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwerer in Äther und Benzol.

N.N'-Bis-[α-chlor-β-brom-β.β-diphenylen-äthyliden]-hydrazin $C_{28}H_{16}N_2Cl_2Br_2 = C_{12}H_8Br \cdot CCl:N \cdot N:CCl \cdot C_{12}H_8Br$. *B.* Beim Erhitzen von Bis-[α-chlor-β.β-diphenylen-vinyl]-diimid (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 274) mit etwas mehr als 1 Mol Brom (STOLLÉ, MÜNZEL, WOLF, *B.* **46**, 2345). — Krystalle (aus Benzol). F: ca. 245° (Rotfärbung). Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Essigester, weniger in Tetrachlorkohlenstoff und Alkohol, sehr wenig in Äther. — Zeigt beim Schütteln mit Quecksilber in Benzol oder beim Kochen in hochsiedenden Lösungsmitteln (z. B. Nitrobenzol) eine rote Färbung (Rückbildung des Ausgangsmaterials).

2. Carbonsäuren $C_{15}H_{12}O_2$.

1. ***Stilben-α-carbonsäure, α.β-Diphenyl-äthylen-α-carbonsäure, α.β-Diphenyl-acrylsäure, α-Phenyl-zimtsäure*** $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

a) ***Bei 172° schmelzende Form, α-Phenyl-trans-zimtsäure,*** gewöhnlich ***α-Phenyl-zimtsäure*** schlechthin genannt, $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2H$ *(S. 691)*. Zur Konfiguration vgl. STOERMER, *A.* **409**, 15; ST., PRIGGE, *A.* **409**, 29; ST., VOHT, *A.* **409**, 39; BÖESEKEN, *R.* **47**, 684. — *B.* Bei 240-stdg. Erhitzen von phenylessigsaurem Natrium mit Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (POSNER, *J. pr.* [2] **82**, 437). Entsteht zu ca. 50% bei 24-stdg. Belichten von Allo-α-phenyl-zimtsäure in Benzol-Lösung in Gegenwart von Jod mit einer Quarzlampe (STOERMER, VOHT, *A.* **409**, 38) und zu ca. 20% bei 10 Minuten langem Erhitzen von Allo-α-phenyl-zimtsäure unter 20 mm Druck auf 250° (ST., V., *A.* **409**, 40). — 100 g Petroläther lösen bei 15° 0,023 g α-Phenyl-zimtsäure (ST., V.). Absorptionsspektrum in Alkohol: LEY, *B.* **50**, 245; *C.* **1919** I, 947. — Lagert sich beim Sieden unter gewöhnlichem Druck (ST., V., *A.* **409**, 40), beim Bestrahlen der Lösungen in Benzol, Alkohol oder Aceton oder der wäßr. Lösung des Natriumsalzes (ST., V., *A.* **409**, 36) mit einer Quarzlampe teilweise in die bei 137—138° schmelzende Form um. Liefert beim Erhitzen mit entwässertem Bariumhydroxyd unter 12 mm Druck auf ca. 250° Isostilben und geringe Mengen Stilben (ST., V., *A.* **409**, 39). Gibt beim Kochen mit Hydroxylamin in Alkohol β-Amino-α.β-diphenyl-propionsäure (POSNER, *A.* **389**, 91).

Methylester $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 692)*. *B.* Durch Umsetzen von Phenylessigsäuremethylester mit Benzaldehyd in Gegenwart von Natrium (POSNER, *J. pr.* [2] **82**, 437). — Gibt beim Kochen mit Hydroxylamin in Alkohol β-Amino-α.β-diphenyl-propionsäure (P., *A.* **389**, 91).

Äthylester $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der α-Phenyl-zimtsäure und Äthyljodid (AUWERS, EISENLOHR, *J. pr.* [2] **84**, 87). — Krystalle. F: 28°. Kp_{22}: 214—215°. $D_4^{15,2}$: 1,0971. $n_\alpha^{15,6}$: 1,5897; $n_D^{15,6}$: 1,5972; $n_\beta^{15,6}$: 1,6196.

l-Menthylester $C_{25}H_{30}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ *(S. 692)*. $[\alpha]_D$: —53,8° (in Benzol; p = 10); optisches Drehungsvermögen für verschiedene Wellenlängen: RUPE, *A.* **409**, 341. Absorptionsspektrum: R., SILBERSTROM, *A.* **414**, 102, 104.

Amid $C_{15}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man erwärmt α-Phenyl-zimtsäure mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid in Äther und trägt die Lösung des entstandenen Säurechlorids in kaltes konzentriertes Ammoniak ein (STOERMER, VOHT, *A.* **409**, 37). — Nadeln (aus verd. Aceton). F: 127°.

α-Phenyl-zimtsäure-nitril, α-Phenyl-trans-zimtsäurenitril $C_{15}H_{11}N = C_6H_5 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CN$[1]. *B.* Bei 3 Wochen langem Bestrahlen einer Benzol-Lösung von Allo-

[1]) Zur Konfiguration vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* **467**, 163. Schmilzt nach diesen Autoren bei 49—51°.

α-phenyl-zimtsäure-nitril mit einer Uviol-Lampe (STOERMER, VOHT, *A.* **409**, 42). — Schwach süßlich riechendes Öl. Kp_{23}: 213—214°. — Geht bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in Allo-α-phenyl-zimtsäure-nitril über.

α-Phenyl-zimtsäureester des gewöhnlichen d-Carvoxims $C_{25}H_{25}O_2N = C_6H_5 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot O \cdot N : C_6H_6(CH_3) \cdot C(CH_3) : CH_2$. *B.* Aus α-Phenyl-zimtsäure-chlorid und d-Carvoxim in Benzol + Pyridin (RUPE, *A.* **395**, 141). — Stäbchen (aus Alkohol). F: 139—140°. Leicht löslich in Äther und Benzol, ziemlich leicht in heißem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol und Gasolin, sehr schwer in Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: +37,1° (in Benzol; p = 10).

b) ***Bei 137—138° schmelzende Form, α-Phenyl-cis-zimtsäure, Allo-α-phenyl-zimtsäure*** $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO_2H$ *(S. 693)*. Zur Konfiguration s. S. 294. — *B.* Aus α-Phenyl-zimtsäure beim Sieden unter gewöhnlichem Druck (STOERMER, VOHT, *A.* **409**, 40) oder beim Bestrahlen der Lösungen in Benzol, Alkohol oder Aceton oder besser des Natriumsalzes in wäßr. Lösung mit einer Quarzlampe (St., V., *A.* **409**, 36); die Trennung von α-Phenyl-zimtsäure erfolgt durch Fällen der sodaalkalischen Lösung mit Essigsäure, wobei Allo-α-phenyl-zimtsäure in Lösung bleibt (St., V., *A.* **409**, 36). Man diazotiert Allo-2-amino-α-phenyl-zimtsäure und läßt die Reaktionsflüssigkeit in eine mit Kupferpulver versetzte, heiß gesättigte Natriumhypophosphit-Lösung eintropfen (St., PRIGGE, *A.* **409**, 28). — Blättchen (aus Eisessig). 100 g Petroläther lösen bei 15° 0,053 g Allo-α-phenyl-zimtsäure (St., V., *A.* **409**, 38). Lagert sich bei 10 Minuten langem Erhitzen auf 250° unter 20 mm Druck zu ca. 20% (St., V., *A.* **409**, 40), bei 24-stdg. Belichten in Benzol-Lösung in Gegenwart von Jod mit einer Quarzlampe zu ca. 50% (St., V., *A.* **409**, 38) in die bei 172° schmelzende Form um. Liefert beim Erhitzen mit entwässertem Bariumhydroxyd auf ca. 250° unter 12 mm Druck Stilben und geringere Mengen Isostilben (St., V., *A.* **409**, 39).

Amid $C_{15}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man erwärmt Allo-α-phenyl-zimtsäure mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid in Äther und trägt die Reaktionsflüssigkeit in kaltes konzentriertes Ammoniak ein (STOERMER, VOHT, *A.* **409**, 37). — Krystalle (aus Chloroform und Ligroin). F: 167—168°.

Allo-α-phenyl-zimtsäure-nitril, α-Phenyl-cis-zimtsäure-nitril $C_{15}H_{11}N = C_6H_5 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CN$ *(S. 692)*[1]. *B.* Aus der Mononatriumverbindung des Benzylcyanids und Benzaldehyd in Äther (BODROUX, TABOURY, *Bl.* [4] **7**, 735). Aus 1 Mol Benzylcyanid und 1 Mol Benzalanilin in Alkohol (MAYER, *Bl.* [4] **19**, 428). Bei der Destillation von α-Phenyl-zimtsäure-nitril unter gewöhnlichem Druck (STOERMER, VOHT, *A.* **409**, 43). — F: 86° (B., T.; St., V.). Kp_{23}: 228—230° (St., V.). Löst sich bei 19° zu 2,3% in Petroläther (St., V.). — Lagert sich in Benzol-Lösung bei 3 Wochen langer Bestrahlung mit der Uviol-Lampe zum Teil in α-Phenyl-zimtsäure-nitril um (St., V.). Photochemisches Gleichgewicht bei der Addition von Brom in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung: PLOTNIKOW, *C.* **1919** III, 998, 999. Liefert beim Umsetzen mit 1 Mol CH_3MgI in siedendem Äther und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit verd. Salzsäure und Eis zwei stereoisomere α.β-Diphenyl-butyronitrile (S. 289) (RAMART-LUCAS, *C. r.* **155**, 40; *A. ch.* [8] **30**, 423).

c) ***Bei 173° schmelzende Form, α-Phenyl-zimtsäure von unbekannter Konfiguration*** $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. POSNER, *A.* **389**, 94. — *B.* Beim Behandeln der salzsauren Lösung von β-Amino-α.β-diphenyl-propionsäure mit Natriumnitrit-Lösung (P., *A.* **389**, 93). — Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 173°. — Läßt sich nicht mit Natriumamalgam zu α-Phenyl-hydrozimtsäure reduzieren.

d) ***Substitutionsprodukte der α-Phenyl-zimtsäuren*** $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

α-[4-Nitro-phenyl]-zimtsäure $C_{15}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot CH : C(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CO_2H$ *(S. 693)*. Gibt beim Erhitzen mit wenig Piperidin auf 160° 4-Nitro-stilben (PFEIFFER, SERGIEWSKAJA, *B.* **44**, 1109).

α-[4-Nitro-phenyl]-zimtsäure-nitril $C_{15}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH : C(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CN$ *(S. 694)*. Ist nur schwach gelblich (KAUFFMANN, *B.* **50**, 1619). — Gibt bei der Reduktion in Alkohol mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure α-[4-Amino-phenyl]-zimtsäure-nitril.

2-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure $C_{15}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO_2H$ *(S. 694)*. *B.* In sehr geringer Menge beim Belichten der Lösungen von 2-Nitro-α-phenyl-cis-zimtsäure mit einer Quarzlampe (STOERMER, PRIGGE, *A.* **409**, 22). — Löst sich bei 18° zu 0,28% in Benzol. Wird aus sodaalkalischer Lösung durch Essigsäure ausgefällt. — Lagert sich beim Belichten in verd. Sodalösung mit einer Uviol-Lampe im Laufe von 21 Tagen zu 16% in 2-Nitro-α-phenyl-cis-zimtsäure um.

---

[1]) Zur Konfiguration vgl. S. 294 Anm. 1.

2-Nitro-α-phenyl-cis-zimtsäure, Allo-2-nitro-α-phenyl-zimtsäure $C_{15}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2H$ *(S. 694)*. *B.* Beim Belichten von 2-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure in verd. Sodalösung mit einer Uviol-Lampe; Ausbeute nach 7 Tagen 10,7%, nach 21 Tagen 16% (STOERMER, PRIGGE, *A.* **409**, 20). — Hellgelbe Krystalle (aus Benzol). F: 146—147°. Löst sich bei 18° zu 0,47% in Benzol. Die Lösung des Natriumsalzes gibt mit Essigsäure keine Fällung. — Ist äußerst beständig gegen umlagernde Reagenzien. Bei 2-tägigem Belichten der Lösungen mit einer Quarzlampe erhält man eine sehr geringe Menge 2-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure. Liefert bei der Reduktion mit Ferrosulfat und Ammoniak Allo-2-amino-α-phenyl-zimtsäure.

2-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure-amid $C_{15}H_{12}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man erwärmt 2-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid in Äther und trägt die Reaktionsflüssigkeit in kaltes konzentriertes Ammoniak ein (STOERMER, PRIGGE, *A.* **409**, 22). — Blaßgelbe Nädelchen (aus Toluol). F: 173° bis 174°.

2-Nitro-α-phenyl-cis-zimtsäure-amid $C_{15}H_{12}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man erwärmt 2-Nitro-α-phenyl-cis-zimtsäure mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid in Äther und trägt die Reaktionsflüssigkeit in kaltes konzentriertes Ammoniak ein (STOERMER, PRIGGE, *A.* **409**, 22). — Citronengelbe Kryställchen (aus Chloroform und Petroläther). F: 166—167°.

4-Nitro-α-phenyl-zimtsäure-nitril $C_{15}H_{10}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CN$ *(S. 697)*. Gibt bei der Reduktion in Eisessig mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure 4-Amino-α-phenyl-zimtsäure-nitril (KAUFFMANN, *B.* **50**, 1621).

2-Nitro-α-[2-brom-phenyl]-zimtsäure $C_{15}H_{10}O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_4Br) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Nitro-benzaldehyd mit 2-brom-phenylessigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid auf 100° (PSCHORR, *A.* **391**, 47). — Blättchen (aus verd. Essigsäure). F: 163° (korr.). — Liefert bei der Reduktion mit Ferrosulfat und Ammoniak 2-Amino-α-[2-brom-phenyl]-zimtsäure.

2. ***Stilben-carbonsäure-(2), α-Phenyl-β-[2-carboxy-phenyl]-äthylen, 2-Styryl-benzoesäure*** $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

4-Nitro-stilben-carbonsäure-(2) $C_{15}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Nitro-o-toluylsäure-methylester mit Benzaldehyd und Piperidin auf 200° (PFEIFFER, MATTON, *B.* **44**, 1119). — Gelbe Nädelchen (aus 40%igem Alkohol). F: 206°. Leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in Methanol, Alkohol, Äther, Eisessig und heißem Benzol, fast unlöslich in Ligroin. — $Ba(C_{15}H_{10}O_4N)_2$. Gelbe Krystalle.

4-Nitro-stilben-carbonsäure-(2)-nitril, 4-Nitro-2-cyan-stilben $C_{15}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$ *(S. 698)*. F: 143—144° (PFEIFFER, MATTON, *B.* **44**, 1124). — Bleibt beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische oder alkoholische Lösung unverändert.

α-Chlor-4-nitro-stilben-carbonsäure-(2)-nitril, α-Chlor-4-nitro-2-cyan-stilben $C_{15}H_9O_2N_2Cl = C_6H_5 \cdot CH:CC \cdot Cl \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$. *B.* Aus 4-Nitro-2-cyan-stilben-dichlorid durch Erhitzen mit Pyridin im Rohr auf 150—170° oder durch Kochen mit Natriumcarbonat in verd. Alkohol (PFEIFFER, *B.* **45**, 1825). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 134°. Leicht löslich in Pyridin, Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in Eisessig.

2'.4'-Dinitro-stilben-carbonsäure-(2) $C_{15}H_{10}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_2 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Phthalonsäure mit 2.4-Dinitro-toluol und Piperidin auf 150° (PFEIFFER, MATTON, *B.* **44**, 1116). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 176—177° (bei langsamem Erwärmen). Leicht löslich in Pyridin und Aceton, ziemlich leicht in Methanol, Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol und Äther, unlöslich in niedrigsiedendem Ligroin. — $Ba(C_{15}H_9O_6N_2)_2 + 5\,H_2O$. Hellgelbe Nadeln.

3. ***Stilben-carbonsäure-(3), α-Phenyl-β-[3-carboxy-phenyl]-äthylen, 3-Styryl-benzoesäure*** $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

4-Nitro-stilben-carbonsäure-(3) $C_{15}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Durch 6-stdg. Kochen von 4-Nitro-3-cyan-stilben mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (PFEIFFER, *B.* **51**, 560). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 203°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig und Alkohol, sehr wenig in Benzol und Ligroin.

4-Nitro-stilben-carbonsäure-(3)-nitril, 4-Nitro-3-cyan-stilben $C_{15}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$. *B.* Durch Erhitzen von 6-Nitro-3-methyl-benzonitril mit Benzaldehyd und Piperidin auf 150° (PFEIFFER, *B.* **51**, 560). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F:

187°. Ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig, löslich in Alkohol und Äther, sehr wenig löslich in Benzol und Ligroin. — Bleibt beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die heiße alkoholische Lösung unverändert.

4. ***Stilben-carbonsäure-(4), α-Phenyl-β-[4-carboxy-phenyl]-äthylen, 4-Styryl-benzoesäure*** $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

2-Nitro-stilben-carbonsäure-(4) $C_{15}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$ *(S. 699)*. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 233—234° (PFEIFFER, MATTON, *B.* **44**, 1123). — **Natriumsalz.** Gelbe Krystalle.

2-Nitro-stilben-carbonsäure-(4)-methylester $C_{16}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die heiße methylalkoholische Lösung von 2-Nitro-4-cyan-stilben (PFEIFFER, MATTON, *B.* **44**, 1123). — Nadeln (aus Methanol oder Alkohol). F: 122°. Ziemlich leicht löslich in Äther, Benzol und heißem Alkohol, schwer in niedrigsiedendem Ligroin.

2-Nitro-stilben-carbonsäure-(4)-äthylester $C_{17}H_{15}O_4N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man leitet Chlorwasserstoff in die heiße alkoholische Lösung von 2-Nitro-4-cyan-stilben ein (PFEIFFER, MATTON, *B.* **44**, 1123). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 124—125°. Ziemlich leicht löslich in Äther, Benzol und heißem Alkohol, schwer in niedrigsiedendem Ligroin.

2-Nitro-stilben-carbonsäure-(4)-nitril, 2-Nitro-4-cyan-stilben $C_{15}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$ *(S. 699)*. *B.* Beim Erhitzen von 3-Nitro-4-methyl-benzonitril mit Benzoylameisensäure und Piperidin auf 120—140° (PFEIFFER, MATTON, *B.* **44**, 1122). — Gelbe Nadeln oder Blättchen (aus Eisessig). F: 168—170°. — Gibt beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die heiße Lösung in Methanol oder Alkohol 2-Nitro-stilben-carbonsäure-(4)-methylester (bezw. -äthylester).

α-Chlor-2-nitro-stilben-carbonsäure-(4) $C_{15}H_{10}O_4NCl = C_6H_5 \cdot CH:CCl \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des Äthylesters mit 50%iger Essigsäure + konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (PF., *B.* **45**, 1827) oder besser mit wäßrig-alkoholischer Sodalösung (PF., *A.* **411**, 126). — Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol oder Essigsäure). F: 188—189° (PF., *A.* **411**, 126). Sehr leicht löslich in Pyridin, leicht in heißem Alkohol und heißem Eisessig, schwer in Benzol (PF., *B.* **45**, 1827). Wird von Sodalösung erst beim Erwärmen gelöst (PF., *B.* **45**, 1827). — Geht beim Aufbewahren am Licht in eine orangerote Substanz über (PF., *B.* **45**, 1827). Liefert in Pyridin-Lösung beim Belichten 2-Phenyl-isatogen-carbonsäure-(6) (Syst. No. 3366) (PF., *A.* **411**, 126).

α-Chlor-2-nitro-stilben-carbonsäure-(4)-äthylester $C_{17}H_{14}O_4NCl = C_6H_5 \cdot CH:CCl \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Chlor-2-nitro-4-cyan-stilben durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die heiße alkoh. Lösung (PFEIFFER, *B.* **45**, 1826). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 98°. Sehr leicht löslich in Benzol und Pyridin, leicht in Alkohol und Eisessig. — Färbt sich am Licht orangerot. Gibt in Pyridin-Lösung am Sonnenlicht 2-Phenyl-isatogen-carbonsäure-(6)-äthylester.

α-Chlor-2-nitro-stilben-carbonsäure-(4)-nitril, α-Chlor-2-nitro-4-cyan-stilben $C_{15}H_9O_2N_2Cl = C_6H_5 \cdot CH:CCl \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Nitro-4-cyan-stilben-dichlorid mit Pyridin im Rohr auf 150—170° oder mit Soda in Alkohol auf dem Wasserbad (PFEIFFER, *B.* **45**, 1826). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 162—163°. Leicht löslich in Chloroform und Pyridin, ziemlich leicht in Benzol und heißem Eisessig. — Die Lösung in Pyridin färbt sich im Sonnenlicht allmählich orangerot. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die heiße alkoholische Lösung erhält man den Äthylester (s. o.).

5. ***β,β-Diphenyl-äthylen-α-carbonsäure, β,β-Diphenyl-acrylsäure, β-Phenyl-zimtsäure*** $C_{15}H_{12}O_2 = (C_6H_5)_2C:CH \cdot CO_2H$ *(S. 699)*. *B.* Man erhitzt β-Oxy-β,β-diphenyl-propionsäureäthylester mit Ameisensäure auf 145—150° und kocht das Reaktionsprodukt mit verd. Natronlauge (RUPE, *A.* **395**, 142). — Liefert bei der Einw. von eiskalter rauchender Schwefelsäure zwei stereoisomere Diphenyltruxone (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 459) (STOERMER, FOERSTER, *B.* **52**, 1261).

Methylester $C_{16}H_{14}O_2 = (C_6H_5)_2C:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Öl. Kp_{13}: 194,6—194,8° (korr.) (POSNER, *J. pr.* [2] **82**, 439). — Gibt bei 240-stdg. Kochen mit Hydroxylamin in Alkohol β-Amino-β,β-diphenyl-propionsäure und als Hauptprodukt 3.3-Diphenyl-isoxazolidon-(5) (Syst. No. 4282) (P., *A.* **389**, 96).

l-Menthylester $C_{25}H_{30}O_2 = (C_6H_5)_2C:CH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ *(S. 699)*. $[\alpha]_D$: —38,0° (in Benzol; p = 10); opt. Drehungsvermögen für verschiedene Wellenlängen: RUPE, *A.* **409**, 341. Absorptionsspektrum: R., SILBERSTROM, *A.* **414**, 102, 104.

Anhydrid $C_{30}H_{22}O_3 = [(C_6H_5)_2C{:}CH{\cdot}CO]_2O$. *B.* Neben β-Phenyl-zimtsäure beim Erhitzen von β-Oxy-β.β-diphenyl-propionsäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (DE FAZI, *R. A. L.* [5] **24** I, 733; *G.* **45** II, 5). — Nadeln (aus Alkohol). F: 118—120°. Gibt mit konz. Schwefelsäure in der Kälte eine grüne, in der Hitze eine rote Färbung.

β-Phenyl-zimtsäureester des gewöhnlichen d-Carvoxims $C_{25}H_{25}O_2N = (C_6H_5)_2C{:}CH{\cdot}CO{\cdot}O{\cdot}N{:}C_6H_8(CH_3){\cdot}C(CH_3){:}CH_2$. *B.* Man führt β-Phenyl-zimtsäure durch Kochen mit Thionylchlorid in Petroläther in das Chlorid über und setzt dieses in Benzol-Lösung mit d-Carvoxim in Gegenwart von Pyridin um (RUPE, *A.* **395**, 142). — Würfel (aus Alkohol). F: 74—75°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: +26,4° (in Benzol; p = 10).

6. ***9.10-Dihydro-anthracen-carbonsäure-(9)*** $C_{15}H_{12}O_2$ = $C_6H_4\langle\begin{matrix}CH(CO_2H)\\CH_2\end{matrix}\rangle C_6H_4$ [1]). *B.* Man leitet in eine Suspension der 9.10-Dinatriumverbindung des 9.10-Dihydroanthracens (Syst. No. 2357) Kohlendioxyd bis zum Verschwinden der blauen Färbung ein und behandelt das Reaktionsprodukt mit verd. Schwefelsäure (SCHLENK, APPENRODT, MICHAEL, THAL, *B.* **47**, 480). — Nadeln (aus Eisessig). F: 208—210°. Leicht löslich in Methanol und Alkohol.

7. ***Fluorenyl-(9)-essigsäure, β.β-Diphenylen-propionsäure*** $C_{15}H_{12}O_2$ = $\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\rangle CH{\cdot}CH_2{\cdot}CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Fluorenyl-(9)-glyoxylsäure-äthylester (Syst. No. 1300) mit Bromessigsäureäthylester und Natriumäthylat in Alkohol und Kochen des Reaktionsproduktes mit 20%iger Natronlauge (MAYER, *B.* **46**, 2586; WISLICENUS, EBLE, *B.* **50**, 261). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder Essigsäure). F: 129—130° (M.), 138—139° (W., E.). — Gibt bei der Destillation mit Natronkalk 9-Methyl-fluoren und etwas Fluoren (M.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird bei 180—200° grün (W., E.).

Methylester $C_{16}H_{14}O_2 = C_{13}H_9{\cdot}CH_2{\cdot}CO_2{\cdot}CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Fluorenyl-(9)-essigsäure mit Methanol und Schwefelsäure (MAYER, *B.* **46**, 2586). — Krystalle (aus Methanol). F: 60°.

Äthylester $C_{17}H_{16}O_2 = C_{13}H_9{\cdot}CH_2{\cdot}CO_2{\cdot}C_2H_5$. *B.* Durch Behandeln von Fluorenyl-(9)-essigsäure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (WISLICENUS, EBLE, *B.* **50**, 261). — Gelbliches, dickes Öl. Kp_{12}: ca. 214°. — Gibt mit Oxalsäurediäthylester und Kaliumäthylat in Alkohol + Äther die Kaliumverbindung des Fluorenyl-(9)-oxalessigsäurediäthylesters.

Amid $C_{15}H_{13}ON = C_{13}H_9{\cdot}CH_2{\cdot}CO{\cdot}NH_2$. *B.* Man erhitzt Fluorenyl-(9)-essigsäure mit Phosphorpentachlorid und behandelt das Reaktionsprodukt in Benzol-Lösung mit Ammoniak (MAYER, *B.* **46**, 2587). — Nadeln (aus Benzol). F: 189°.

8. ***9-Methyl-fluoren-carbonsäure-(9), α.α-Diphenylen-propionsäure*** $C_{15}H_{12}O_2$ = $\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\rangle C(CH_3){\cdot}CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 9-Methyl-9-acetyl-fluoren mit Natriumhypobromit-Lösung (MEERWEIN, *A.* **396**, 243). Durch Umsetzen der Kaliumverbindung des Diphenylenessigsäureäthylesters mit Methyljodid in Alkohol + Äther und Verseifen des Reaktionsproduktes mit alkoh. Natronlauge (WISLICENUS, MOCKER, *B.* **46**, 2779). — Blättchen (aus verd. Alkohol), benzolhaltige(?), rasch verwitternde Nadeln (aus Benzol). F: 166° (MEER.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Eisessig, schwer in Petroläther, sehr schwer in heißem Wasser (W., Mo.). — Geht bei 250° langsam in 9-Methyl-fluoren über (W., Mo.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüngelber Farbe, die beim Erhitzen rötlich wird (W., Mo.).

Äthylester $C_{17}H_{16}O_2 = \begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\rangle C(CH_3){\cdot}CO_2{\cdot}C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von 9-Methyl-fluoren-carbonsäure-(9) mit Alkohol und Chlorwasserstoff (WISLICENUS, MOCKER, *B.* **46**, 2780). — F: 33°. Kp_{14}: 188—190°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüngelber Farbe, die beim Erhitzen rotbraun, bei 200° schmutzig-grün wird.

9. ***3-Methyl-fluoren-carbonsäure-(9)*** $C_{15}H_{12}O_2$ = $\begin{matrix}CH_3{\cdot}C_6H_3\\|\\C_6H_4\end{matrix}\rangle CH{\cdot}CO_2H$. *B.* Aus Benzoylameisensäure und Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid bei 70—80° (VORLÄNDER, PRITZSCHE, *B.* **46**, 1795). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: gegen 210° (Zers.). — Gibt beim Erhitzen mit Natronkalk 3-Methyl-fluoren.

3. Carbonsäuren $C_{16}H_{14}O_2$.

1. ***α.γ-Diphenyl-α-propylen-β-carbonsäure, α-Benzyl-zimtsäure*** $C_{16}H_{14}O_2$ = $C_6H_5{\cdot}CH{:}C(CH_2{\cdot}C_6H_5){\cdot}CO_2H$ *(S. 699)*. *B.* Durch 70-stdg. Erhitzen von hydrozimtsaurem

[1]) Vgl. hierzu nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] SCHLENK, BERGMANN, *A.* **463**, 141.

Natrium mit Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid auf 120° (RUPE, *A.* **395**, 106). — Nadeln (aus Alkohol). F: 157—158°. — $NaC_{16}H_{13}O_2$. Schwer löslich in Wasser.

Methylester $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man behandelt α-Benzyl-zimtsäure mit Phosphortrichlorid in Benzol und läßt auf das entstandene Säurechlorid Methanol einwirken (RUPE, *A.* **395**, 109 Anm.). — Krystalle. F: 27—28°. Kp_{12}: 200—202°.

Äthylester $C_{18}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von α-Benzyl-zimtsäure mit Alkohol und Schwefelsäure (AUWERS, EISENLOHR, *J. pr.* [2] **84**, 86). — Krystalle. F: 38—39°. Kp_{30}: 227—229°. $D_4^{20,0}$: 1,0831. $n_\alpha^{16,1}$: 1,5816; $n_\beta^{16,1}$: 1,5885; $n_\beta^{16,1}$: 1,6072.

l-Menthylester $C_{26}H_{32}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Man stellt aus α-Benzyl-zimtsäure durch Behandeln mit Phosphortrichlorid in Benzol das Chlorid dar und setzt dieses in Benzol-Lösung mit l-Menthol und Pyridin um (RUPE, *A.* **395**, 107). — Nadeln (aus Alkohol). F: 64—65°. $[\alpha]_D^{20}$: —144,9° (in Benzol; p = 9,6).

Anhydrid $C_{32}H_{30}O_3 = [C_6H_5 \cdot CH : C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO]_2O$. *B.* Durch Einw. von Pyridin auf das bei Behandlung von α-Benzyl-zimtsäure mit Phosphortrichlorid in Benzol erhaltene Säurechlorid (RUPE, *A.* **395**, 108). — Säulen (aus Alkohol). F: 108—109°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Gasolin und Äther. — Reagiert sehr schwer mit Alkalien und ziemlich schwer mit Methanol.

2. ***Bei 168—169° schmelzende β.γ-Diphenyl-α-propylen-α-carbonsäure, β.γ-Diphenyl-crotonsäure, β-Benzyl-zimtsäure*** $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot CO_2H$ *(vgl. S. 700)*. *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von 4.5.6-Triphenyl-pyron-(2) mit alkoh. Kalilauge (RUHEMANN, *Soc.* **97**, 459). — Nadeln (aus Alkohol). F: 168° bis 169°. Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol. — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in verd. Natronlauge β.γ-Diphenyl-buttersäure. Gibt bei der Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure 3-Phenyl-naphthol-(1). — $AgC_{16}H_{13}O_2$. Weiß. Schwer löslich in siedendem Wasser.

3. ***β-Methyl-stilben-α-carbonsäure, β-Phenyl-α-m-tolyl-äthylen-α-carbonsäure, β-Phenyl-α-m-tolyl-acrylsäure, α-m-Tolyl-zimtsäure*** $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

6-Nitro-3-methyl-stilben-α-carbonsäure, α-[6-Nitro-3-methyl-phenyl]-zimtsäure $C_{16}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot CH : C[C_6H_2(NO_2) \cdot CH_3] \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Kondensation von 6-nitro-3-methyl-phenylessigsaurem Kalium und Benzaldehyd durch Zinkchlorid und Essigsäureanhydrid (MAYER, BALLE, *A.* **403**, 193). — Schwach gelbliche mikroskopische Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 202—203°. Schwer löslich in Eisessig und Benzol, unlöslich in Ligroin.

2'-Nitro-3-methyl-stilben-α-carbonsäure, 2-Nitro-α-m-tolyl-zimtsäure $C_{16}H_{13}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kondensation von m-tolylessigsaurem Kalium und o-Nitro-benzaldehyd durch Zinkchlorid und Essigsäureanhydrid (MAYER, BALLE, *A.* **403**, 196). — Fast farblose, mikroskopische Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 141—142°.

2'-Nitro-3-methyl-stilben-α-carbonsäure-methylester, 2-Nitro-α-m-tolyl-zimtsäure-methylester $C_{17}H_{15}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_4 \cdot CH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Gelbliche Nädelchen (aus Ligroin). F: 70—71° (MAYER, BALLE, *A.* **403**, 196).

4. ***β-Methyl-stilben-α'-carbonsäure, α-Phenyl-β-m-tolyl-äthylen-α-carbonsäure, α-Phenyl-β-m-tolyl-acrylsäure, 3-Methyl-α-phenyl-zimtsäure*** $C_{16}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

2-Nitro-3-methyl-stilben-α'-carbonsäure, 2-Nitro-3-methyl-α-phenyl-zimtsäure $C_{16}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kondensation von 2-Nitro-3-methyl-benzaldehyd und phenylessigsaurem Kalium durch Zinkchlorid und Essigsäureanhydrid (MAYER, BALLE, *A.* **403**, 180). — Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 221°. Schwer löslich in Methanol und Benzol, fast unlöslich in Ligroin.

6-Nitro-3-methyl-stilben-α'-carbonsäure, 6-Nitro-3-methyl-α-phenyl-zimtsäure $C_{16}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kondensation von 6-Nitro-3-methyl-benzaldehyd mit phenylessigsaurem Kalium durch Zinkchlorid und Essigsäureanhydrid (MAYER, BALLE, *A.* **403**, 184). — Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 203—204°. Schwer löslich in Eisessig und Benzol, unlöslich in Ligroin.

2'-Nitro-3-methyl-stilben-α'-carbonsäure, 3-Methyl-α-[2-nitro-phenyl]-zimtsäure $C_{16}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kondensation von 2-nitro-phenylessigsaurem Natrium und m-Toluylaldehyd mit Zinkchlorid und Essigsäureanhydrid (MAYER, BALLE, *A.* **403**, 189). — Fast farblose Prismen und Würfel (aus Eisessig). F: 180—181°. Schwer löslich in Eisessig und Benzol.

5. ***5-Methyl-stilben-carbonsäure-(2)*** oder ***3-Methyl-stilben-carbonsäure-(4)***, ***α-Phenyl-β-[5-methyl-2-carboxy-phenyl]-äthylen*** oder ***α-Phenyl-β-[3-methyl-4-carboxy-phenyl]-äthylen*** $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$.

4-Nitro-5-methyl-stilben-carbonsäure-(2)-nitril oder 6-Nitro-3-methyl-stilben-carbonsäure-(4)-nitril $C_{16}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_2(CH_3)(NO_2) \cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Nitro-2.4-dimethyl-benzonitril mit Benzaldehyd und wenig Piperidin (BORSCHE, *A.* **386**, 368). — Dunkelgelbe Nädelchen (aus Eisessig). F: 183—184°.

6. ***4'-Methyl-stilben-carbonsäure-(4), β-[4-Carboxy-phenyl]-α-p-tolyl-äthylen*** $C_{16}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

2-Nitro-4'-methyl-stilben-carbonsäure-(4)-äthylester $C_{18}H_{17}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_6H_2(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die heiße alkoholische Lösung von 2-Nitro-4'-methyl-4-cyan-stilben (PFEIFFER, *A.* **411**, 142). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 99—100°.

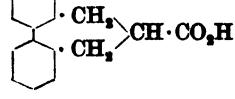
2-Nitro-4'-methyl-stilben-carbonsäure-(4)-nitril, 2-Nitro-4'-methyl-4-cyan-stilben $C_{16}H_{11}O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_6H_2(NO_2) \cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Nitro-4-methyl-benzonitril mit p-Toluylaldehyd und Piperidin auf 160° (PFEIFFER, *A.* **411**, 141). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 170°. — Liefert in Chloroform-Lösung beim Einleiten von Chlor höherschmelzendes und niedrigerschmelzendes 2-Nitro-4'-methyl-4-cyan-stilbendichlorid.

α-Chlor-2-nitro-4'-methyl-stilben-carbonsäure-(4)-nitril, α-Chlor-2-nitro-4'-methyl-4-cyan-stilben $C_{16}H_{10}O_2N_3Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CCl \cdot C_6H_2(NO_2) \cdot CN$. *B.* Beim Kochen von 2-Nitro-4'-methyl-4-cyan-stilbendichlorid mit Pyridin (PFEIFFER, *A.* **411**, 143). — Gelbe Blättchen oder Täfelchen (aus Eisessig). F: 133—134°.

7. ***α.α-Diphenyl-α-propylen-β-carbonsäure, α-Methyl-β.β-diphenyl-acrylsäure, α-Methyl-β-phenyl-zimtsäure*** $C_{16}H_{14}O_2 = (C_6H_5)_2C:C(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von α-Methyl-β.β-diphenyl-hydracrylsäureäthylester mit Eisessig + verd. Schwefelsäure erhält man die freie Säure (RUPE, STEIGER, FIEDLER, *B.* **47**, 66), beim Kochen mit Phosphorpentoxyd in Benzol den Äthylester; man verseift den Äthylester mit siedender methylalkoholischer Kalilauge (DE FAZI, *R. A. L.* [5] **25** I, 97; *G.* **46** I, 279). — Prismen (aus Alkohol). F: 163° (R., ST., FIE.), 162—163° (DE FA.). Schwer löslich in Wasser, sonst leicht löslich (R., ST., FIE.). — Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkal. Lösung erhält man β.β-Diphenyl-isobuttersäure (DE FA.). Gibt beim Erwärmen mit Thionylchlorid 3-Oxo-2-methyl-1-phenyl-inden (R., ST., FIE.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine grüne Färbung (R., ST., FIE.; DE FA.). — $NaC_{16}H_{13}O_2$. Blätter (aus Wasser) (DE FA., *G.* **46** I, 280).

Äthylester $C_{18}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2C:C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Prismen (aus Alkohol). Rhombisch (DE FAZI, *G.* **46** I, 278). F: 87—88° (DE FA., *R. A. L.* [5] **25** I, 97; *G.* **46** I, 277). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwerer in Essigester. — Gibt mit konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur unter Grünfärbung 3-Oxo-2-methyl-1-phenyl-inden.

8. ***1.2; 3.4-Dibenzo-cycloheptadien-(1.3)-carbonsäure-(6)*** $C_{16}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1.2; 3.4-Dibenzo-cycloheptadien-(1.3)-dicarbonsäure-(6.6) auf 210° (KENNER, *Soc.* **103**, 621). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 158°. — Das wasserfreie Bariumsalz gibt beim Erhitzen unter vermindertem Druck ein undestillierbares Öl, das ein Pikrat vom Schmelzpunkt 147—149° liefert. Bei der Einw. von Bromdampf erhält man ein Tetrabromderivat (S. 301). — $Ba(C_{16}H_{13}O_2)_2 + 5H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Verliert das Krystallwasser bei 180°.



Methylester $C_{17}H_{16}O_2 = C_{15}H_{13} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Tafeln. F: 44—45°; Kp_{161}: 288° (KENNER, *Soc.* **103**, 622).

Äthylester $C_{18}H_{18}O_2 = C_{15}H_{13} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Zähe Flüssigkeit. Kp_{42}: 244° (KENNER, *Soc.* **103**, 622).

Chlorid $C_{16}H_{13}OCl = C_{15}H_{13} \cdot COCl$. *B.* Beim Behandeln der Säure mit Phosphorpentachlorid (KENNER, *Soc.* **103**, 622). — Kp_{60}: 235°.

Amid $C_{16}H_{15}ON = C_{15}H_{13} \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Verreiben des auf 100° erhitzten Chlorids mit Ammoniak (D: 0,88) oder, in geringerer Ausbeute, beim Erhitzen des Methylesters mit Ammoniak (D: 0,88) auf 130° (KENNER, *Soc.* **103**, 622). — Prismen (aus Methanol). F: 158°.

Hydrazid $C_{16}H_{16}ON_2 = C_{15}H_{13}\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Man erhitzt den Äthylester mit Hydrazinhydrat in Alkohol (KENNER, *Soc.* **103**, 623). — Nadeln (aus Alkohol). F: 176°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Chloroform und heißem Alkohol. — Das salzsaure Salz liefert beim Erhitzen mit Isoamylnitrit in Alkohol 6-Carbäthoxyamino-1.2;3.4-dibenzocycloheptadien-(1.3).

x.x.x.x - Tetrabrom - 1.2; 3.4 - dibenzo - cycloheptadien - (1.3) - carbonsäure - (6) $C_{16}H_{10}O_2Br_4 = C_{15}H_9Br_4\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Bromdampf auf 1.2;3.4-Dibenzocycloheptadien-(1.3)-carbonsäure-(6) (KENNER, *Soc.* **103**, 623). — Prismen (aus Epichlorhydrin). F: 272°. Schwer löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

9. ***β-[Fluorenyl-(9)]-propionsäure, γ.γ-Diphenylen-buttersäure*** $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_4\langle\rangle C_6H_4 > CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von *a.a*-Diphenylen-glutarsäure auf 260° (WISLICENUS, MOCKER, *B.* **46**, 2790). Durch Erhitzen von Fluorenyl-(9)-glyoxylsäure-äthylester (Syst. No. 1300) mit β-Jod-propionsäure-äthylester und Natriumäthylat in Alkohol und Kochen des Reaktionsproduktes mit 20%iger Natronlauge (MAYER, *B.* **46**, 2587). — Krystallkörner (aus Benzol + Petroläther oder aus verd. Alkohol), Nadeln (aus Essigsäure). F: 144° (MAY.), 148—149° (W., Mo.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, sehr wenig in Petroläther und Wasser (W., Mo.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird gegen 200° tiefbraun (W., Mo.).

Äthylester $C_{18}H_{18}O_2 = C_{13}H_9\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Gelbliches, bläulichgrün fluorescierendes Öl. Kp_{17}: 224—226° (WISLICENUS, MOCKER, *B.* **46**, 2791). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erhitzen auf ca. 200° tiefbraun.

10. ***9-Äthyl-fluoren-carbonsäure-(9), a.a-Diphenylen-buttersäure*** $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_4\langle\rangle C_6H_4 > C(C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Man setzt die Kaliumverbindung des Diphenylenessigsäureäthylesters mit Äthyljodid in Alkohol + Äther um und verseift das Reaktionsprodukt mit alkoh. Natronlauge (WISLICENUS, MOCKER, *B.* **46**, 2780). — Rasch verwitternde Tafeln mit 1 Mol Benzol (aus Benzol). Leicht löslich in Benzol, Äther und Eisessig, fast unlöslich in Wasser und Petroläther. — Geht bei 230—240°, schneller im Gemisch mit Natronkalk, in 9-Äthyl-fluoren über. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird bei 60° rosa, oberhalb 100° grün und blaugrün.

Äthylester $C_{18}H_{18}O_2 = C_{13}H_8(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{14-15}: 200—205° (WISLICENUS, MOCKER, *B.* **46**, 2780).

4. Carbonsäuren $C_{17}H_{16}O_2$.

1. ***Derivat einer a.δ-Diphenyl-butylen-a-carbonsäure mit unbekannter Lage der Doppelbindung*** $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot[C_4H_5](C_6H_5)\cdot CO_2H$.

Dibromid des Cinnamal-benzylcyanids $C_{17}H_{13}NBr_2 = C_6H_5\cdot[C_4H_3Br_2](C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Brom auf die Chloroformlösung des Cinnamal-benzylcyanids (STOBBE, *B.* **45**, 3405). — Nadeln (aus Alkohol). F: 118°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Chloroform. — Beim Eintragen von Zinkstaub in die kalte Eisessig-Lösung bildet sich die Ausgangsverbindung zurück. Die Chloroform-Lösung entwickelt beim Zufügen von Brom im Licht Bromwasserstoff.

2. ***a.δ-Diphenyl-a-butylen-β-carbonsäure, γ-Phenyl-a-benzal-buttersäure*** $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von γ-phenyl-buttersaurem Kalium mit Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid (RUPE, *A.* **395**, 111). — Nadeln (aus Alkohol oder Gasolin). F: 124—125°. Leicht löslich in Äther, in der Wärme in Methanol, Alkohol und Gasolin, sehr wenig in siedendem Wasser. — Die Salze mit Barium und Quecksilber sind in Wasser unlöslich, die Salze mit Magnesium, Calcium, Strontium und Kobalt sind schwer löslich in siedendem Wasser.

l-Menthylester $C_{27}H_{34}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Man erwärmt γ-Phenyl-a-benzal-buttersäure mit Phosphortrichlorid in Benzol und kocht das entstandene Säurechlorid in Benzol-Lösung mit l-Menthol in Gegenwart von Pyridin (RUPE, *A.* **395**, 112). — Gelbes, zähes Öl. $[\alpha]_D^{20}$: —23° (in Benzol; p = 10).

3. ***β.δ-Diphenyl-γ-butylen-a-carbonsäure, β-Phenyl-γ-benzal-buttersäure*** $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 703)*. *B.* Beim Kochen von δ-Oxy-β.δ-diphenyl-n-valeriansäure mit Essigsäureanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure (DAVIS, *Am. Soc.* **41**, 1137). — Nadeln (aus Benzol). F: 124—125°. Schwer löslich in heißem Wasser.

Methylester $C_{18}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man setzt das Silbersalz der β-Phenyl-γ-benzal-buttersäure in Äther mit Methyljodid um (DAVIS, *Am. Soc.* 41, 1138). — Nadeln (aus Methanol). F: 47—48°.

4. ***2-Äthyl-stilben-α-carbonsäure, β-Phenyl-α-[2-äthyl-phenyl]-acrylsäure, α-[2-Äthyl-phenyl]-zimtsäure*** $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(C_6H_4 \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$.

2'-Nitro-2-äthyl-stilben-α-carbonsäure, 2-Nitro-α-[2-äthyl-phenyl]-zimtsäure $C_{17}H_{15}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_4 \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 2-äthyl-phenylessigsaurem Kalium und o-Nitro-benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid im Rohr auf dem Wasserbad (MAYER, ENGLISH, *A.* 417, 80). — Krystalle (aus Eisessig oder Benzol). F: 194°.

5. ***3-Äthyl-stilben-α-carbonsäure, β-Phenyl-α-[3-äthyl-phenyl]-acrylsäure, α-[3-Äthyl-phenyl]-zimtsäure*** $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(C_6H_4 \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$.

2'-Nitro-3-äthyl-stilben-α-carbonsäure, 2-Nitro-α-[3-äthyl-phenyl]-zimtsäure $C_{17}H_{15}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_4 \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 3-äthyl-phenylessigsaurem Kalium mit o-Nitro-benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid auf 120° in Kohlendioxyd-Atmosphäre (MAYER, ENGLISH, *A.* 417, 88). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 138°.

6. ***α,α-Diphenyl-α-butylen-β-carbonsäure, α-Äthyl-β,β-diphenyl-acrylsäure, α-Äthyl-β-phenyl-zimtsäure*** $C_{17}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2C:C(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht beim Kochen von α-Äthyl-β,β-diphenyl-hydracrylsäureäthylester mit Phosphorpentoxyd in Benzol; man verseift den Äthylester durch Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge (DE FAZI, *R. A. L.* [5] 25 I, 95; *G.* 46 I, 275). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 159—160°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Benzol und Chloroform, weniger in Essigester. — Liefert beim Erhitzen mit Natriumamalgam in Natronlauge α-Äthyl-β-phenyl-hydrozimtsäure. Bei der Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure erhält man 3-Oxo-2-äthyl-1-phenyl-inden.

Äthylester $C_{19}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_2C:C(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Rhombische Prismen (aus Alkohol) (DE FAZI, *G.* 46 I, 274). F: 88—89° (DE F., *R. A. L.* [5] 25 I, 94; *G.* 46 I, 274). Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Benzol und Chloroform. — Gibt mit kalter konzentrierter Schwefelsäure unter Grünfärbung 3-Oxo-2-äthyl-1-phenyl-inden.

7. ***2-[o-Carboxy-benzyl]-hydrinden*** $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_4 \langle \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} \rangle CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

B. Beim Erhitzen von Bis-hydrindon-(1)-spiran-(2.2') mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und rotem Phosphor im Rohr auf 125—130°, neben anderen Produkten (LEUCHS, LOCK, *B.* 48, 1442). — Nadeln (aus Benzol). F: 158—159°.

5. Carbonsäuren $C_{18}H_{18}O_2$.

1. ***δ-Phenyl-β-benzyl-γ-butylen-α-carbonsäure, β-Benzyl-γ-benzal-buttersäure*** $C_{18}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Produkten beim Umsetzen von Cinnamalessigsäuremethylester mit Benzylmagnesiumbromid und Verseifen des Reaktionsproduktes mit alkoh. Kalilauge (REYNOLDS, *Am.* 46, 208). — Irisierende Platten (aus Aceton + Ligroin). F: 144°. Sehr leicht löslich in Aceton, Methanol und Alkohol, weniger in Ligroin und Chloroform. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Benzoesäure und Benzylbernsteinsäure.

Methylester $C_{19}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Methanol). F: 66° (REYNOLDS, *Am.* 46, 209).

2. ***4'-Isopropyl-stilben-carbonsäure-(2)*** $C_{18}H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

4-Nitro-4'-isopropyl-stilben-carbonsäure-(2)-nitril, 4-Nitro-4'-isopropyl-2-cyan-stilben $C_{18}H_{16}O_2N_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Nitro-2-methyl-benzonitril mit 4-Isopropyl-benzaldehyd in Gegenwart von Piperidin auf 150° (PFEIFFER, *B.* 51, 561). — Orangegelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 195°. Leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin.

3. ***4'-Isopropyl-stilben-carbonsäure-(3)*** $C_{18}H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

4-Nitro-4'-isopropyl-stilben-carbonsäure-(3)-nitril, 4-Nitro-4'-isopropyl-3-cyan-stilben $C_{18}H_{16}O_2N_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von 6-Nitro-3-methyl-benzonitril mit 4-Isopropyl-benzaldehyd und wenig Piperidin bis auf

160° (PFEIFFER, *B.* **51**, 560). — Gelbe Blättchen oder Nadeln (aus Eisessig). F: 132—133°. Leicht löslich in heißem Eisessig, löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol, Ligroin und Äther.

4. ***4'-Isopropyl-stilben-carbonsäure-(4)*** $C_{18}H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

2-Nitro-4'-isopropyl-stilben-carbonsäure-(4)-nitril, 2-Nitro-4'-isopropyl-4-cyan-stilben $C_{18}H_{16}O_2N_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Nitro-4-methyl-benzonitril mit 4-Isopropyl-benzaldehyd und wenig Piperidin auf 160—165° (PFEIFFER, *B.* **51**, 563). — Rasch verwitternde, gelbe Nadeln mit $^1/_2 CH_3 \cdot CO_2H$ (aus Eisessig). F: 142°; die essigsäurehaltige Verbindung schmilzt zwischen 134° und 138°. Leicht löslich in heißem Eisessig, löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Benzol und Ligroin.

6. 1.2.2-Trimethyl-3-dibenzylmethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) oder α-[2.2.3-Trimethyl-cyclopentyl]-β.β'-diphenyl-isobuttersäure, Dibenzylcampholsäure $C_{24}H_{30}O_2$ =

$(C_6H_5 \cdot CH_2)_2CH \cdot HC \cdot C(CH_3)_2$
$H_2C \text{——} CH_2$ $C(CH_3) \cdot CO_2H$ oder

$CH_3 \cdot HC \cdot C(CH_3)_2$
$H_2C \text{——} CH_2$ $CH \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$.

Amid $C_{24}H_{31}ON = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2CH \cdot C_5H_5(CH_3)_3 \cdot CO \cdot NH_2$ oder $(CH_3)_3C_5H_6 \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. Rechtsdrehende Form. *B.* Man erhitzt 3.3-Dibenzyl-d-campher mit Natriumamid in Xylol auf 180° (HALLER, LOUVRIER, *A. ch.* [9] **9**, 224): — Nädelchen (aus Äther). F: 121°. Kp_{12}: 300°. Leicht löslich in Benzol und Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: + 33° 7' (in Alkohol; c = 2,7), + 34° 18' (in Alkohol; c = 2,5).

10. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_2$.

1. Carbonsäuren $C_{15}H_{10}O_2$.

1. ***Anthracen-carbonsäure-(1)*** $C_{15}H_{10}O_2 = C_6H_4\begin{cases}CH\\CH\end{cases}C_6H_3 \cdot CO_2H$ *(S. 704)*. *B.* Aus 4-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(1) beim Kochen mit Zinkstaub und Ammoniak (O. FISCHER, SAPPER, *J. pr.* [2] **83**, 208). — F: 245° (F., S.), 246° (WEIGERT, KUMMERER, *B.* **47**, 906). — Bei Einw. von Kohlebogenlicht auf die Lösung in Eisessig, Toluol oder Xylol, bei längerer Einw. von Tageslicht auf die Lösung in Alkohol oder auf die Lösung des Natriumsalzes in Wasser entsteht die Verbindung $(C_{15}H_{10}O_2)_x$ (s. u.) (W., K.).

Verbindung $(C_{15}H_{10}O_2)_x$. *B.* s. o. bei Anthracen-carbonsäure-(1). — Krystallinisches Pulver (aus Äther). Färbt sich oberhalb 220° gelblich, schmilzt bei 294° (WEIGERT, KUMMERER, *B.* **47**, 906). Löslich in Äther, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln; löslich in Ammoniak und Alkalien, durch Säuren aus diesen Lösungen fällbar. — Beim Schmelzen oder beim Kochen mit Xylol entsteht Anthracen-carbonsäure-(1).

2. ***Anthracen-carbonsäure-(2)*** $C_{15}H_{10}O_2 = C_6H_4\begin{cases}CH\\CH\end{cases}C_6H_3 \cdot CO_2H$ *(S. 705)*. Beim Belichten einer Lösung in Eisessig, Toluol oder Phenetol mit Kohlebogenlicht oder beim Belichten einer sehr verdünnten alkoholischen Lösung mit Tageslicht entsteht die Verbindung $(C_{15}H_{10}O_2)_x$ (s. u.) (WEIGERT, KUMMERER, *B.* **47**, 904). — Bariumsalz. Gelb.

Verbindung $(C_{15}H_{10}O_2)_x$. *B.* s. o. bei Anthracen-carbonsäure-(2). — Blättchen. Färbt sich bei 200° gelb, bei 260° dunkel, schmilzt bei 279° (Zers.) (WEIGERT, KUMMERER, *B.* **47**, 905). Sehr wenig löslich in Äther, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln; löslich in Ammoniak und Alkalien, durch Säuren aus diesen Lösungen fällbar. — Beim Sublimieren, beim Schmelzen oder beim Kochen mit hochsiedenden Lösungsmitteln entsteht Anthracen-carbonsäure-(2). — Bariumsalz. Weiß.

3. ***Anthracen-carbonsäure-(9)*** $C_{15}H_{10}O_2 = C_6H_4\begin{cases}C(CO_2H)\\CH\end{cases}C_6H_4$ *(S. 705)*. *B.* Das Chlorid entsteht aus Anthracen beim Erhitzen mit Oxalylchlorid im Einschlußrohr auf 160° oder bei Einw. von Oxalylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ in CS_2 unter Kühlung (LIEBERMANN,

ZSUFFA, *B.* **44**, 205, 208). Das Nitril entsteht bei Einw. von Bromcyan auf Anthracen in Gegenwart von $AlCl_3$ in CS_2 auf dem Wasserbad (KARRER, ZELLER, *Helv.* **2**, 485). — F: 219° (Zers.) (WEIGERT, KUMMERER, *B.* **47**, 904), 217° (Zers.) (L., Zs.). Sublimiert unter geringer Zersetzung (L., Zs.). — Bei Einw. von Sonnenlicht oder Quecksilberbogenlicht auf eine Lösung in Sodalösung oder bei Einw. von Quecksilberbogenlicht oder Kohlebogenlicht auf eine Lösung in Eisessig unter Luftausschluß entsteht die Verbindung $(C_{15}H_{10}O_2)_x$ (s. u.); bei Einw. von Luftsauerstoff auf eine wäßrige oder sodaalkalische Lösung des Natriumsalzes erhält man im Dunkeln sehr langsam, im Tageslicht in wenigen Minuten, noch schneller im Quecksilberbogenlicht Anthrachinon und geringere Mengen der Verbindung $(C_{15}H_{10}O_2)_x$; bei mehrtägigem Belichten einer Lösung in Alkohol mit Sonnenlicht unter Luftzutritt entstehen die Verbindung $(C_{15}H_{10}O_2)_x$, Anthrachinon und Acetaldehyd (W., KU.). Beim Erwärmen mit PCl_5 entsteht das Chlorid der 10-Chlor-anthracen-carbonsäure-(9) (L., Zs., *B.* **44**, 206).

Verbindung $(C_{15}H_{10}O_2)_x$. *B.* s. o. bei Anthracen-carbonsäure-(9). — Wird bei 180° gelb, schmilzt bei 209—218° unter Kohlensäure-Entwicklung (W., KU., *B.* **47**, 901). Löslich in siedendem Methanol, Alkohol und Amylalkohol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Eisessig, Benzol, Toluol und Chloroform; löslich in Ammoniak, wird aus dieser Lösung durch Säuren gefällt. Ebullioskopisches Verhalten in Alkohol: W., KU. — Wandelt sich beim Schmelzen sowie beim Kochen mit Phenetol oder Xylol in Anthracen-carbonsäure-(9) um. — Verbindung mit Toluol $(2C_{15}H_{10}O_2 + C_7H_8)_x$. Krystalle. — Verbindung mit Xylol $(2C_{15}H_{10}O_2 + C_8H_{10})_x$. Tafeln. — Verbindung mit Alkohol $(C_{15}H_{10}O_2 + C_2H_6O)_x$. Prismen und Platten. Verwittert bei Zimmertemperatur langsam, schneller bei 100° unter Abgabe von Alkohol. — Verbindung mit Eisessig $(C_{15}H_{10}O_2 + C_2H_4O_2)_x$. Krystalle.

Nitril $C_{15}H_9N = C_{14}H_9 \cdot CN$. *B.* s. o. bei Anthracen-carbonsäure-(9). — Krystalle (aus Ligroin). F: 170—172° (KARRER, ZELLER, *Helv.* **2**, 485). — Bei Oxydation mit Chromessigsäure entsteht Anthrachinon.

1 (oder 4)-Chlor-anthracen-carbonsäure-(9) $C_{15}H_9O_2Cl = C_6H_4\begin{cases}C(CO_2H)\\CH\end{cases}C_6H_3Cl$. *B.* Das Chlorid entsteht aus 1-Chlor-anthracen und Oxalylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ in CS_2 unter Eiskühlung (LIEBERMANN, *B.* **45**, 1215). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 258° (Zers.). — Natriumsalz. Krystalle (aus Wasser). Schwer löslich.

2 (oder 3)-Chlor-anthracen-carbonsäure-(9) $C_{15}H_9O_2Cl = C_6H_4\begin{cases}C(CO_2H)\\CH\end{cases}C_6H_3Cl$. *B.* Das Chlorid entsteht aus 2-Chlor-anthracen und Oxalylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ in CS_2 unter Eiskühlung (LIEBERMANN, *B.* **45**, 1215). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 228°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und CS_2, schwer in Toluol. — Gibt bei Oxydation mit Chromsäure 2-Chlor-anthrachinon.

10-Chlor-anthracen-carbonsäure-(9) $C_{15}H_9O_2Cl = C_6H_4\begin{cases}C(CO_2H)\\CCl\end{cases}C_6H_4$ *(S. 706)*. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von Anthracen mit Oxalylchlorid im Einschlußrohr auf 200° (LIEBERMANN, ZSUFFA, *B.* **44**, 205) oder beim Erwärmen von Anthracen-carbonsäure-(9) mit Phosphorpentachlorid (L., Zs.).

1.5-Dichlor-anthracen-carbonsäure-(9) $C_{15}H_8O_2Cl_2 = ClC_6H_2\begin{cases}C(CO_2H)\\CH\end{cases}C_6H_3Cl$. *B.* Das Chlorid entsteht aus 1.5-Dichlor-anthracen und Oxalylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ in CS_2 unter Eiskühlung (LIEBERMANN, *B.* **45**, 1217). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 205° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und CS_2, löslich in Benzol, Eisessig und Toluol.

1.8 (oder 4.5)-Dichlor-anthracen-carbonsäure-(9) $C_{15}H_8O_2Cl_2 = ClC_6H_2\begin{cases}C(CO_2H)\\CH\end{cases}C_6H_3Cl$. *B.* Das Chlorid entsteht aus 1.8-Dichlor-anthracen und Oxalylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ in CS_2 unter Eiskühlung (LIEBERMANN, *B.* **45**, 1216). — Gelbe Nadeln (aus Benzol), Blättchen (aus Eisessig oder Aceton). Schmilzt noch nicht bei 270°. — Gibt bei Oxydation mit Chromsäure 1.8-Dichlor-anthrachinon.

4. ***Phenanthren-carbonsäure-(9)*** $C_{15}H_{10}O_2 = \begin{matrix}C_6H_4\cdot CH\\ \|\\ C_6H_4\cdot C\cdot CO_2H\end{matrix}$ *(S. 707)*. *B.* Das Chlorid entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von Phenanthren mit Oxalylchlorid im Rohr auf 160—170° (LIEBERMANN, ZSUFFA, *B.* **44**, 207), in größerer Menge bei Einw. von Oxalylchlorid auf Phenanthren in Gegenwart von $AlCl_3$ unter Kühlung (L., Zs.). Phenanthren-carbonsäure-(9) bildet sich beim Kochen von 8-Brom-phenanthren-carbonsäure-(9) mit Zinkstaub und alkoh. Natronlauge (PSCHORR, *A.* **391**, 49). Zur Bildung aus diazotierter 2-Amino-α-phenyl-zimtsäure vgl. STOERMER, PRIGGE, *A.* **409**, 24. — F: 252° (korr.) (PSCH.).

6-Chlor-phenanthren-carbonsäure-(9) $C_{15}H_9O_2Cl = C_{14}H_8Cl \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von diazotierter 2-Amino-α-[4-chlor-phenyl]-zimtsäure auf dem Wasserbad oder besser beim Schütteln mit Kupferpulver (NYLÉN, *B.* **53**, 162). — Nadeln (aus Eisessig). F: 301,5—302,5° (korr.). Löslich in Eisessig, Alkohol, Benzol und Aceton, schwerer in Äther, unlöslich in Ligroin und Wasser. — Destilliert unter gewöhnlichem Druck unzersetzt. Bei der Destillation unter 16 mm Druck entsteht 3-Chlor-phenanthren in geringer Menge. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig erhält man 3-Chlor-phenanthrenchinon. — Calciumsalz. Würfel. Schwer löslich in Wasser. — Bariumsalz. Nadeln. Löslich in Alkohol.

Äthylester $C_{17}H_{13}O_2Cl = C_{14}H_8Cl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 6-Chlor-phenanthren-carbonsäure-(9) beim Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure oder besser aus dem Natriumsalz beim Kochen mit überschüssigem Diäthylsulfat (NYLÉN, *B.* **53**, 164). — Nadeln (aus Alkohol). F: 94,5—95°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

6-Chlor-phenanthren-carbonsäure-(9)-hydrazid $C_{15}H_{11}ON_2Cl = C_{14}H_8Cl \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Durch Kochen von 6-Chlor-phenanthren-carbonsäure-(9)-äthylester mit überschüssigem Hydrazinhydrat in wenig Alkohol (NYLÉN, *B.* **53**, 164). — Wurde nicht rein erhalten. F: ca. 270°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Benzol und Wasser, unlöslich in Äther; schwer löslich in Säuren außer in Eisessig. — Beim Umkrystallisieren aus Eisessig entsteht eine Substanz, deren Schmelzpunkt oberhalb 320° liegt (essigsaures Salz?).

6-Chlor-phenanthren-carbonsäure-(9)-isopropylidenhydrazid $C_{18}H_{15}ON_2Cl = C_{14}H_8Cl \cdot CO \cdot NH \cdot N{:}C(CH_3)_2$. *B.* Man kocht 6-Chlor-phenanthren-carbonsäure-(9)-hydrazid mit einem großen Überschuß Aceton (NYLÉN, *B.* **53**, 165). — Nadeln. F: 243—245° (korr.). Löslich in warmem Alkohol, Benzol und Aceton, unlöslich in Äther. — Spaltet sich beim Kochen mit Wasser oder Alkohol in 6-Chlor-phenanthren-carbonsäure-(9)-hydrazid und Aceton.

6-Chlor-phenanthren-carbonsäure-(9)-benzalhydrazid $C_{22}H_{15}ON_2Cl = C_{14}H_8Cl \cdot CO \cdot NH \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 6-Chlor-phenanthren-carbonsäure-(9)-hydrazid mit Benzaldehyd in Alkohol (NYLÉN, *B.* **53**, 165). — Nadeln. F: 248—249° (korr.). Löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther.

6-Chlor-phenanthren-carbonsäure-(9)-azid $C_{15}H_8ON_3Cl = C_{14}H_8Cl \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Durch Überleiten von Stickoxyden über ein Gemenge von 6-Chlor-phenanthren-carbonsäure-(9)-hydrazid und Essigsäure (NYLÉN, *B.* **53**, 165). — F: ca. 96° (Zers.).

6-Brom-phenanthren-carbonsäure-(9) $C_{15}H_9O_2Br = C_{14}H_8Br \cdot CO_2H$. *B.* Man diazotiert 2-Amino-α-[2-brom-phenyl]-zimtsäure mit Amylnitrit in alkoh. Salzsäure und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Kupferpulver (PSCHORR, *A.* **391**, 48). — Prismen (aus Alkohol). F: 295° (korr.). — Beim Kochen mit Zinkstaub und alkoh. Natronlauge erhält man Phenanthren-carbonsäure-(9).

Äthylester $C_{17}H_{13}O_2Br = C_{14}H_8Br \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Säulen (aus Methanol). F: 93° (PSCHORR, *A.* **391**, 49).

5. ***Fluorenyliden-essigsäure, 9-Carboxymethylen-fluoren*** $C_{15}H_{10}O_2 = C_6H_4 \diagdown C{:}CH \cdot CO_2H \; / \; C_6H_4$.

Fluorenyliden-essigsäurenitril, 9-Cyanmethylen-fluoren $C_{15}H_9N = C_{13}H_8{:}CH \cdot CN$. *B.* Beim Kochen von Fluorenyl-(9)-glykolsäurenitril mit Kaliumäthylat in Alkohol (WISLICENUS, RUSS, *B.* **43**, 2731). Beim Kochen von 9-Formyl-fluoren mit Kaliumcyanid in verd. Alkohol (W., R.). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 109—110°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther. — Gibt bei Oxydation mit Kaliumpermanganat in siedendem Aceton Fluorenon. Ist beständig gegen $K_2Cr_2O_7$ in Eisessig und reagiert nicht mit Brom. Wird nicht verändert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 180° oder beim Kochen mit 30%iger Kalilauge. Gibt mit alkoh. Kalilauge bei 150° unter Ammoniak-Abspaltung eine blaue, an der Luft verblassende Lösung.

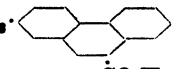
2. Carbonsäuren $C_{16}H_{12}O_2$.

1. ***2-Methyl-anthracen-carbonsäure-(9 oder 10)*** $C_{16}H_{12}O_2 = C_6H_4 \begin{cases} C(CO_2H) \\ CH \end{cases} C_6H_3 \cdot CH_3$. *B.* Das Chlorid entsteht aus 2-Methyl-anthracen und Oxalylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ in CS_2 unter Eiskühlung (LIEBERMANN, *B.* **45**, 1214). — Fast farblose Krystalle (aus Benzol). F: 197° (Zers.). Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Bei Oxydation mit Chromsäure in Eisessig entsteht 2-Methyl-anthrachinon.

2. ***Phenanthren-essigsäure-(9)*** $C_{16}H_{12}O_2 = \begin{matrix} C_6H_4 \cdot C \cdot CH_2 \cdot CO_2H \\ \| \\ C_6H_4 \cdot CH \end{matrix}$. *B.* Entsteht neben Phenanthren-essigsäure-(9)-amid beim Erhitzen von 9-Acetyl-phenanthren mit gelbem Schwefelammonium auf 170—180° (WILLGERODT, ALBERT, *J. pr.* [2] **84**, 387). — Nadeln (aus Äther). F: 213—215°. — $AgC_{16}H_{11}O_2$. Gelber Niederschlag.

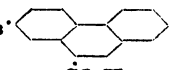
Amid $C_{16}H_{13}ON = C_{14}H_9 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* s. o. bei Phenanthren-essigsäure-(9). — Blättchen (aus Alkohol). F: 250—252° (WILLGERODT, ALBERT, *J. pr.* [2] **84**, 387).

3. ***2-Methyl-phenanthren-carbonsäure-(9)*** $C_{16}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 6-Amino-3-methyl-α-phenyl-zimtsäure und erwärmt das Reaktionsgemisch (F. MAYER, BALLE, *A.* **403**, 185). Entsteht neben 4-Methyl-phenanthren-carbonsäure-(9), wenn man 3-Methyl-α-[2-amino-phenyl]-zimtsäure diazotiert und das Reaktionsgemisch mit Kupferpulver schüttelt (M., B., *A.* **403**, 190). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 252°. Schwer löslich in Eisessig und Benzol. — Bei der Destillation unter Drucken zwischen 60 und 250 mm oder bei längerem Erhitzen mit Eisessig auf 220° im Einschlußrohr entsteht 6-Methyl-3-phenyl-cumarin (Syst. No. 2468) (M., B.; vgl. STOERMER, PRIGGE, *A.* **409**, 25). Einw. von Chromschwefelsäure: M., B.

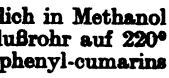


Methylester $C_{17}H_{14}O_2 = C_{15}H_{11} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Ligroin). F: 104—105° (F. MAYER, BALLE, *A.* **403**, 187).

4. ***2-Methyl-phenanthren-carbonsäure-(10)*** $C_{16}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht aus α-[6-Amino-3-methyl-phenyl]-zimtsäure oder, neben anderen Produkten, aus 2-Amino-α-[3-methyl-phenyl]-zimtsäure beim Diazotieren und nachfolgenden Erwärmen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbad (F. MAYER, BALLE, *A.* **403**, 195, 198). — Säulen (aus Benzol und Ligroin). F: 227°. — Einw. von Chromschwefelsäure: M., B.



5. ***4-Methyl-phenanthren-carbonsäure-(9)*** $C_{16}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 2-Amino-3-methyl-α-phenyl-zimtsäure und erwärmt das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbad (F. MAYER, BALLE, *A.* **403**, 182). Entsteht neben 2-Methyl-phenanthren-carbonsäure-(9), wenn man 3-Methyl-α-[2-amino-phenyl]-zimtsäure diazotiert und das Reaktionsgemisch mit Kupferpulver schüttelt (M., B., *A.* **403**, 190). — Fast farblose Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 211—212°. Schwer löslich in Methanol und Benzol, unlöslich in Ligroin. — Beim Erhitzen mit Eisessig im Einschlußrohr auf 220° entsteht eine Verbindung, der vermutlich die Konstitution eines 8-Methyl-3-phenyl-cumarins zukommt (M., B.; vgl. STOERMER, PRIGGE, *A.* **409**, 25).



6. ***4-Methyl-phenanthren-carbonsäure-(10)*** $C_{16}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben anderen Produkten, wenn man 2-Amino-α-[3-methyl-phenyl]-zimtsäure diazotiert und das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbad erwärmt (F. MAYER, BALLE, *A.* **403**, 200). — Krystalle (aus Benzol und Ligroin). F: 190°. Einw. von Chromsäure: M., B.



3. Carbonsäuren $C_{17}H_{14}O_2$.

1. ***α,δ-Diphenyl-α,γ-butadien-α-carbonsäure, α-Phenyl-β-styryl-acrylsäure, α-Phenyl-cinnamalessigsäure, „Phenylcinnamenylacrylsäure"*** $C_{17}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2H$ *(S. 708)*. Absorptionsspektrum der Lösung in Alkohol: STOBBE, *B.* **45**, 3402. — Bleibt unverändert, wenn die Lösung in Chloroform bei Gegenwart von Jod unter Luftausschluß dem Sonnenlicht ausgesetzt wird; bei Anwesenheit von Luft erhält man Benzaldehyd und Benzoesäure; bei Einw. von Sonnenlicht auf das feste Natriumsalz der α-Phenyl-cinnamalessigsäure oder auf seine wäßr. Lösung entsteht eine geringe Menge Benzaldehyd (St., *B.* **45**, 3407). Bei 260-stdg. Kochen mit Hydroxylamin in Methanol entsteht β-Amino-α-phenyl-β-styryl-propionsäure (POSNER, ROHDE, *B.* **43**, 2674).

Methylester $C_{18}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 708)*. F: 83° (STOBBE, *B.* **45**, 3407). — Bei Einw. von Sonnenlicht in Gegenwart von Luft entsteht Benzaldehyd; bei Ausschluß von Luft wird der ungelöste Ester oder seine Lösung in Chloroform durch Sonnenlicht nicht verändert (St.). Liefert bei 3-tägigem Kochen mit Hydroxylamin in Methanol β-Amino-α-phenyl-β-styryl-propionsäure (POSNER, ROHDE, *B.* **43**, 2673).

Nitril, Cinnamal-benzylcyanid $C_{17}H_{13}N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CN$ *(S. 708)*. *B.* {Aus Zimtaldehyd .... (FREUND, IMMERWAHR, *B.* **23**, 2856)}; STOBBE, KUHRMANN, *B.* **58**, 86). — Ist gelb (St., *B.* **45**, 3403). F: 118° (St., K.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum

in Alkohol: St., *B.* **45**, 3402; St., K. — Bei längerer Einw. von Sonnenlicht auf die Lösung in Benzol oder Chloroform erhält man „dimeres Cinnamalbenzylcyanid" vom Schmelzpunkt 197° (Syst. No. 1003) und Benzoesäure (St.); in Gegenwart von Jod bildet sich daneben „dimeres Cinnamalbenzylcyanid" vom Schmelzpunkt 215° (St., K., *B.* **58**, 85). Liefert bei Oxydation mit Chromsäure oder Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung Benzaldehyd und Benzoesäure; bei Oxydation mit Kaliumpermanganat in einem sodahaltigen Wasser-Methylacetat-Gemisch erhält man außerdem noch Benzoylcyanid (St., *B.* **45**, 3404). Durch Umsetzung mit 2 Atomen Brom in Chloroform erhält man das Dibromid des Cinnamalbenzylcyanids (S. 301) (St., *B.* **45**, 3405).

δ-Phenyl-*α*-[4-nitro-phenyl]-*α.γ*-butadien-*α*-carbonsäurenitril $C_{17}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:C(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CN$ *(S. 709)*. *B.* [Aus Zimtaldehyd ... Hinrichsen, Reimer, *A.* **336**, 216)]; bei Anwendung von überschüssigem Zimtaldehyd wird die Ausbeute erheblich größer (Kauffmann, *B.* **50**, 1619). — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür in einem siedendem Salzsäure-Essigsäure-Gemisch *δ*-Phenyl-*α*-[4-amino-phenyl]-*α.γ*-butadien-*α*-carbonsäurenitril.

2. ***α.δ*-Diphenyl-*α.γ*-butadien-*β*-carbonsäure, Dibenzalpropionsäure** $C_{17}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C(:CH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ *(S. 709)*. F: 167—168° (Borsche, Heimbürger, *B.* **48**, 968 Anm. 1).

3. ***β.δ*-Diphenyl-*α.γ*-butadien-*α*-carbonsäure, *β*-Phenyl-cinnamalessigsäure** $C_{17}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt *β*-Oxy-*β*-phenyl-*γ*-benzal-buttersäuremethylester mit einer geringen Menge Salzsäure und kocht das hierbei gewonnene Öl mit alkoh. Kalilauge; das gleiche Öl entsteht gelegentlich bei der Umsetzung von Benzalacetophenon mit Bromessigsäuremethylester und Zink in Benzol (Kohler, Heritage, Macleod, *Am.* **46**, 223). — Hellgelbe Nadeln (aus Äther). F: 145—146°.

4. ***2 (oder 4)*-Äthyl-phenanthren-carbonsäure-(10)** $C_{17}H_{14}O_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_3 \begin{cases} \cdot C \cdot CO_2H \\ \cdot CH \end{cases} C_6H_4$. *B.* Man diazotiert 2-Amino-*α*-[3-äthyl-phenyl]-zimtsäure mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung und erwärmt dieses Reaktionsgemisch auf dem Wasserbad oder schüttelt es mit Kupferpulver (F. Mayer, English, *A.* **417**, 90). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 147—149°. — Bei Einw. von Chromsäure in Eisessig entsteht eine Verbindung $C_{17}H_{14}O_3$(?) vom Schmelzpunkt 189°.

5. ***9*-Allyl-fluoren-carbonsäure-(9), Allyl-diphenylen-essigsäure** $C_{17}H_{14}O_2 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > C(CH_2 \cdot CH:CH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt die Kaliumverbindung des Fluoren-carbonsäure-(9)-äthylesters in einem Alkohol-Äther-Gemisch mit Allylbromid im Wasserstoffstrom und verseift den entstandenen Allyl-diphenylen-essigsäureäthylester mit der berechneten Menge siedender alkoholischer Natronlauge (Wislicenus, Mocker, *B.* **46**, 2782). — Prismen (aus Benzol + Petroläther). Enthält Krystallflüssigkeit, die bei 80° entweicht. Schwer löslich in Petroläther und Wasser, sonst leicht löslich. — Geht beim Erhitzen auf 240—250° in 9-Allyl-fluoren über. — Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure entsteht zunächst eine gelbe, dann eine dunkelgrüne Färbung.

Äthylester $C_{19}H_{18}O_2 = C_{13}H_8(CH_2 \cdot CH:CH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Allyl-diphenylen-essigsäure und Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff (Wislicenus, Mocker, *B.* **46**, 2783). — Kp_{14}: 200—203°. — Beim Kochen mit alkoh. Natronlauge erhält man Allyl-diphenylen-essigsäure und 9-Allyl-fluoren.

4. 1-Methyl-7-isopropyl-phenanthren-carbonsäure-(x), Retenmonocarbonsäure $C_{19}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_{14}H_7(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von Reten mit Oxalylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (Liebermann, Zsuffa, *B.* **44**, 857). — F: 121—123°. — $NaC_{19}H_{17}O_2$ (nach dem Trocknen bei 130°).

11. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_2$.

1. Fluoranthencarbonsäure, Idrylcarbonsäure $C_{16}H_{10}O_2 = C_{15}H_9 \cdot CO_2H$ *(S. 711)*. Dieser Verbindung kommt die Formel $C_{17}H_{10}O_2 = C_{16}H_9 \cdot CO_2H$ zu (v. Braun, Anton, *B.* **62**, 145).

2. Carbonsäuren $C_{17}H_{12}O_2$.

1. ***2-a-Naphthyl-benzoesäure*** $C_{17}H_{12}O_2 = C_{10}H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.4-Benzofluorenon beim Eintragen in geschmolzenes Kaliumhydroxyd bei 230—235° (SCHAARSCHMIDT, GEORGEACOPOL, *B.* 51, 1085). — Krystalle (aus Methanol). F: 161,5°. — Gibt bei aufeinanderfolgender Behandlung mit PCl_5 und $AlCl_3$ in Benzol Benzanthron.

2. ***2-Phenyl-naphthalin-carbonsäure-(1), 2-Phenyl-naphthoesäure-(1), β-Chrysensäure*** $C_{17}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$ *(S. 711)*. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: WEGSCHEIDER, *M.* 37, 247. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: ca. 9×10^{-4}.

3. 1-Methyl-4-[2-carboxy-benzyl]-naphthalin, [2'-Carboxy-phenyl]-[4-methyl-naphthyl-(1)]-methan $C_{19}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Man kocht das Ammoniumsalz der 2-[4-Methyl-naphthoyl-(1)]-benzoesäure mit Zinkstaub und Natronlauge oder Kalilauge (SCHOLL, TRITSCH, *M.* 32, 1007). Beim Kochen von 3-[4-Methyl-naphthyl-(1)]-phthalid mit Jodwasserstoffsäure und gelbem Phosphor (SCH., TR., *M.* 32, 1008). — Krystalle (aus Eisessig). F: 183—184°. Leicht löslich in heißem Äther, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Ligroin. — Schwer löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit rotgelber Farbe. — Ammoniumsalz. Leicht löslich in Wasser. — Bariumsalz. Nadeln.

12. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_2$.

1. Carbonsäuren $C_{19}H_{14}O_2$.

1. ***3.5-Diphenyl-benzoesäure*** $C_{19}H_{14}O_2 = (C_6H_5)_2C_6H_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt 1-Methyl-3.5-diphenyl-benzol mit Salpetersäure (D: 1,075) im Einschlußrohr auf 140—150° (GASTALDI, CHERCHI, *G.* 45 II, 267). — Nadeln (aus Alkohol). F: 260°. Löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer löslich in heißem Äther und Petroläther. — Bei Oxydation mit Chromsäure in siedendem Eisessig erhält man Benzoesäure. Mit Chromschwefelsäure auf dem Wasserbad entsteht Benzol-tricarbonsäure-(1.3.5) neben geringen Mengen Benzoesäure. Beim Erwärmen mit Kaliumpermanganat in Wasser auf dem Wasserbad erhält man Benzoesäure und wenig Benzol-tricarbonsäure-(1.3.5). Das Natriumsalz liefert beim Erhitzen mit Calciumoxyd auf ca. 400° 1.3-Diphenyl-benzol. — $NaC_{19}H_{13}O_2 + 4H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Löslich in kaltem Wasser und heißem Alkohol, unlöslich in 20%iger Natronlauge. — $KC_{19}H_{13}O_2 + 3{,}5\ H_2O$. Blättchen oder Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in 20%iger Kalilauge.

2. ***α-[Naphthyl-(1)]-zimtsäure*** $C_{19}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH{:}C(C_{10}H_7) \cdot CO_2H$.

2-Nitro-α-[naphthyl-(1)]-zimtsäure $C_{19}H_{13}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}C(C_{10}H_7) \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt α-naphthylessigsaures Natrium mit 1 Mol 2-Nitro-benzaldehyd und überschüssigem Acetanhydrid auf 130° (WEITZENBÖCK, LIEB, *M.* 33, 557). — Gelbe rhombische Nadeln (aus verd. Alkohol) oder Krystallkörner (aus Benzol oder Toluol). F: 173—174°. Leicht löslich in warmem Methanol, Alkohol und Aceton, schwerer löslich in Benzol, Chloroform und CS_2, unlöslich in Wasser; schwer löslich in kalter 12%iger Natronlauge und konz. Ammoniak.

3. ***α-[Naphthyl-(2)]-zimtsäure*** $C_{19}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH{:}C(C_{10}H_7) \cdot CO_2H$.

2-Nitro-α-[naphthyl-(2)]-zimtsäure $C_{19}H_{13}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}C(C_{10}H_7) \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt β-naphthylessigsaures Natrium mit 1 Mol 2-Nitro-benzaldehyd und überschüssigem Acetanhydrid auf 120—130° (WEITZENBÖCK, LIEB, *M.* 33, 563; F. MAYER, OPPENHEIMER, *B.* 51, 513). — Krystalle (aus Benzol oder Toluol). F: 177—178° (W., L.; M., O.). Löslich in Ammoniak (W., L.).

4. ***β-[Naphthyl-(1)]-zimtsäure*** $C_{19}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot C(C_{10}H_7){:}CH \cdot CO_2H$. *B.* Man kocht β-Phenyl-β-[naphthyl-(1)]-hydracrylsäureäthylester mit Phosphorpentoxyd in Benzol und verseift den entstandenen β-[Naphthyl-(1)]-zimtsäureäthylester mit siedender methylalkoholischer Kalilauge (DE FAZI, *G.* 49 I, 250). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Wasser). F: 219—220°. Leicht löslich in Alkohol. — Die grüne Lösung in konz. Schwefelsäure wird bald rotbraun und fluoresciert dann grün.

Äthylester $C_{21}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot C(C_{10}H_7){:}CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. o. — Gelbliches Öl. Kp_{20}: 278—281° (DE FAZI, *G.* 49 I, 250). — Die grüne Lösung in konz. Schwefelsäure wird schnell rotbraun.

2. Carbonsäuren $C_{20}H_{16}O_2$.

1. ***Triphenylmethan - α - carbonsäure, Triphenylessigsäure*** $C_{20}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_3C \cdot CO_2H$ *(S. 712)*. *B.* Man leitet Kohlendioxyd in eine äther. Lösung von Triphenylmethylnatrium ein (SCHLENK, MARCUS, *B.* 47, 1666). Man leitet Kohlendioxyd in ein warmes Gemisch aus Triphenylmethyl in Benzol und Jodmagnesiumätherat ($MgI_2 + 2C_4H_{10}O$) in Äther ein (GORSKI, *Ж.* 45, 1458; *C.* 1914 I, 790). — F: 267° (SCHL., M.). Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, *Soc.* 105, 1376.

l-Menthylester $C_{30}H_{34}O_2 = (C_6H_5)_3C \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Man erhitzt Triphenylessigsäurechlorid mit 1 Mol l-Menthol auf 125—130° oder setzt es mit der Natriumverbindung des l-Menthols in Toluol um (TSCHUGAJEW, GLININ, *B.* 45, 2759). — Krystalle (aus Äther + Alkohol). F: 100—101°. $[\alpha]_D^{20}$: —3,44° (in Toluol; c = 26,2), +13,79° (in Schwefelkohlenstoff; c = 19,2), —4,39° (in Chloroform; c = 18,1), —1,58° (in Aceton; c = 12,9). Anomale Rotationsdispersion der Lösungen in Toluol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Aceton: TSCH., GL.

l-Fenchylester $C_{30}H_{32}O_2 = (C_6H_5)_3C \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Aus Triphenylessigsäurechlorid und der Natriumverbindung des l-Fenchylalkohols in Toluol (TSCHUGAJEW, GLININ, *B.* 45, 2761). — Krystalle. F: 80—81°. $[\alpha]_D^{20}$: —17,30° (in Toluol; c = 13,2). Rotationsdispersion der Lösung in Toluol: TSCH., GL.

l-Bornylester $C_{30}H_{32}O_2 = (C_6H_5)_3C \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Aus Triphenylessigsäurechlorid und der Natriumverbindung des l-Borneols in Toluol (TSCHUGAJEW, GLININ, *B.* 45, 2761). — Monoklin (FEDOROW, *Z. Kr.* 54, 40). F: 104—105°; leichter löslich als der l-Menthylester; $[\alpha]_D^{20}$: —23,95° (in Tetrachlorkohlenstoff; c = 15,8), —19,15° (in Toluol; c = 17,1); Rotationsdispersion der Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff und in Toluol: TSCH., GL.

Anhydrid $C_{40}H_{30}O_3 = (C_6H_5)_3C \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C(C_6H_5)_3$. *B.* Aus triphenylessigsaurem Silber und Triphenylessigsäurechlorid in siedendem Benzol (SCHMIDLIN, *B.* 43, 1142). Wurde einmal in geringer Menge bei Einw. von fein verteiltem Silber auf Triphenylessigsäurechlorid in Benzol erhalten (SCHM., *B.* 43, 1140). — Krystalle (aus Benzol). Schmilzt unter Entwicklung von Kohlenoxyd bei 163° (korr.). — Wird von siedender Kalilauge nur langsam angegriffen.

Chlorid $C_{20}H_{15}OCl = (C_6H_5)_3C \cdot COCl$ *(S. 713)*. Bei Einw. von fein verteiltem Silber in Benzol unter Luftausschluß entstehen Kohlenoxyd und Triphenylmethyl; einmal wurde außerdem eine geringe Menge Triphenylessigsäureanhydrid erhalten (SCHMIDLIN, *B.* 43, 1140). Liefert mit Äthylmagnesiumjodid in Äther Äthyl-triphenylmethyl-keton, Äthylen und sehr wenig Kohlenoxyd. Beim Erwärmen mit Phenylmagnesiumbromid in Äther entsteht Phenyl-triphenylmethyl-keton. Mit Phenylmagnesiumjodid in Äther erhält man bei Zimmertemperatur unter Kohlenoxyd-Entwicklung die Krystalläther-Verbindung des Triphenylmethyls; einmal wurde außerdem eine sehr geringe Menge Phenyl-triphenylmethyl-keton erhalten; in siedendem Äther entstehen Triphenylcarbinol, Triphenylmethan und Kohlenoxyd (SCHM., *B.* 43, 1139).

Nitril $C_{20}H_{15}N = (C_6H_5)_3C \cdot CN$ *(S. 714)*. *B.* Beim Erwärmen eines Gemisches von Benzoylcyanid, Benzol und Schwefelkohlenstoff mit $AlCl_3$ auf dem Wasserbad (VORLÄNDER, *B.* 44, 2468). — Tafeln (aus verd. Aceton). F: 127—128°. Löslich in Benzol, Alkohol und Äther, schwer löslich in Petroläther.

2. ***Triphenylmethan - carbonsäure - (4), 4 - Benzhydryl - benzoesäure*** $C_{20}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 714)*. *B.* Beim Kochen von Triphenylcarbinol-carbonsäure-(4) mit Jod und Phosphor in Eisessig (STAUDINGER, CLAR, *B.* 44, 1628). — F: 165°.

Chlorid $C_{20}H_{15}OCl = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. Krystalle (aus Petroläther). F: 89—90° (STAUDINGER, CLAR, *B.* 44, 1628). — Ziemlich beständig gegen kaltes Wasser.

Triphenylchlormethan - carbonsäure - (4) - chlorid $C_{20}H_{14}OCl_2 = (C_6H_5)_2CCl \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Aus Triphenylcarbinol-carbonsäure-(4) bei Einw. von 2 Mol Phosphorpentachlorid in Äther oder besser beim Kochen mit 1,25 Mol Thionylchlorid auf dem Wasserbad (STAUDINGER, CLAR, *B.* 44, 1627). — Krystalle (aus Petroläther). F: 80—81°. — Beim Kochen mit Zinkspänen in Benzol oder Äther oder beim Schütteln einer Lösung in Äther mit Quecksilber unter Luftausschluß bei Zimmertemperatur entsteht eine violette Lösung des Triphenylmethyl-carbonsäure-(4)-chlorids (S. 311). Liefert bei längerem Kochen mit Wasser Triphenylcarbinol-carbonsäure-(4). Gibt bei nacheinanderfolgender Einw. von Anilin, Wasser und Salzsäure auf die Lösung in Äther Triphenylcarbinol-carbonsäure-(4)-anilid.

3. ***2-[4-Phenyl-benzyl]-benzoesäure, 2-[p-Diphenylyl-methyl]-benzoesäure, 2'-Phenyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2)*** $C_{20}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 715)*. *B.* Man kocht 2-[4-Phenyl-benzoyl]-benzoesäure wochenlang mit

Natronlauge, Zinkstaub und ammoniakalischer Kupfersulfat-Lösung (SCHOLL, NEOVIUS, *B.* **44**, 1081). Entsteht in geringerer Ausbeute beim Erhitzen von 2-[4-Phenyl-benzoyl]-benzoesäure mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Einschlußrohr auf 135° (SCH., N.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur eine Sulfonsäure. Beim Erhitzen mit Natriumamid auf 190° oder mit Zinkchlorid auf 180—185° entsteht 2-Phenyl-anthron-(9).

3. Carbonsäuren $C_{22}H_{20}O_2$.

1. ***Phenyl-di-p-tolyl-essigsäure*** $C_{22}H_{20}O_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2C(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

Nitril, Phenyl-di-p-tolyl-acetonitril $C_{22}H_{19}N = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2C(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus Toluol und Benzoylcyanid in Gegenwart von $AlCl_3$ unter Eiskühlung (VORLÄNDER, *B.* **44**, 2469). Beim Erhitzen von Phenyl-di-p-tolyl-chlormethan mit Quecksilbercyanid auf 140° bis 150° (V.). — Tafeln (aus verd. Aceton oder aus Äther). F: 132—133°. — Bei Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol erhält man Phenyl-di-p-tolyl-methan und Natriumcyanid.

2. ***2-Methyl-5-p-tolyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2'), 2-[2-Methyl-5-p-tolyl-benzyl]-benzoesäure*** $C_{22}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Man kocht 2-Methyl-5-p-tolyl-benzophenon-carbonsäure-(2') mit Natronlauge, Zinkstaub und ammoniakalischer Kupfersulfat-Lösung (SEER, *M.* **33**, 543). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 163—164°. Sehr leicht löslich in siedendem Methanol, Äther und Eisessig, löslich in Ligroin, sehr wenig löslich in Wasser. — Gibt beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 155° 4-Methyl-1-p-tolyl-anthron-(9). — Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird nach einiger Zeit rotviolett.

4. Carbonsäuren $C_{23}H_{22}O_2$.

1. ***α.β.δ-Triphenyl-butan-α-carbonsäure, α.β.δ-Triphenyl-n-valeriansäure*** $C_{23}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt α.β.δ-Triphenyl-δ-valerolacton (vom Schmelzpunkt 139°; Syst. No. 2471) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor im Einschlußrohr auf 170° (MEERWEIN, *J. pr.* [2] **97**, 277). — Nadeln mit 1 C_6H_6O (aus Alkohol). F: 174—175°. — Natriumsalz. Krystalle. Schwer löslich in Natronlauge.

2. ***β-Phenyl-α.α-di-p-tolyl-propionsäure, Di-p-tolyl-benzyl-essigsäure*** $C_{23}H_{22}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_4 \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Phenylbrenztraubensäure und Toluol in konz. Schwefelsäure bei —10° bis —3° (BISTRZYCKI, MAURON, *B.* **43**, 2885). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 176°. Leicht löslich in kaltem Benzol und Äther, ziemlich schwer in siedendem Ligroin. — Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure entwickelt bei Zimmertemperatur langsam, schneller bei 30° Kohlenoxyd. — $AgC_{23}H_{21}O_2$. Weißer Niederschlag. Etwas löslich in siedendem Wasser.

Methylester $C_{24}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_4 \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Säure und Methyljodid in Methanol (BISTRZYCKI, MAURON, *B.* **43**, 2886). — Prismen (aus Methanol). F: 117°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Methanol.

5. Phenyl-bis-[4-äthyl-phenyl]-essigsäure, 4.4'-Diäthyl-triphenylessigsäure $C_{24}H_{24}O_2 = (C_2H_5 \cdot C_6H_4)_2C(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

Nitril $C_{24}H_{23}N = (C_2H_5 \cdot C_6H_4)_2C(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus Äthylbenzol und Benzoylcyanid in CS_2 in Gegenwart von $AlCl_3$ (VORLÄNDER, *B.* **44**, 2470). — Tafeln (aus verd. Aceton). F: 111—112°. — Wird durch mehrstündiges Kochen mit alkoh. Kalilauge nicht verändert. Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol wird Natriumcyanid abgespalten.

6. Carbonsäuren $C_{25}H_{26}O_2$.

1. ***β-Phenyl-α.α-bis-[4-äthyl-phenyl]-propionsäure, Benzyl-bis-[4-äthyl-phenyl]-essigsäure*** $C_{25}H_{26}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_4 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Phenylbrenztraubensäure und Äthylbenzol in konz. Schwefelsäure unterhalb 5° (BISTRZYCKI, MAURON, *B.* **43**, 2887). — Nadeln (aus Alkohol) oder Prismen (aus Essigsäure). F: 183—184°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. — Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure bis auf 280° wird fast 1 Mol Kohlenoxyd abgespalten.

Äthylester $C_{27}H_{30}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_4 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Prismen (aus Alkohol). F: 61° (BISTRZYCKI, MAURON, *B.* **43**, 2887).

2. ***β-Phenyl-a.a-bis-[3.4(?)-dimethyl-phenyl]-propionsäure*** $C_{25}H_{26}O_2$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C[C_6H_3(CH_3)_2]_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Phenylbrenztraubensäure und o-Xylol in konz. Schwefelsäure bei —5° (BISTRZYCKI, MAURON, *B.* 43, 2887). — Prismen und Tafeln (aus Ligroin), Nadeln (aus Alkohol). F: 160°. — Die orangegelbe Lösung in konz. Schwefelsäure entwickelt schon bei Zimmertemperatur langsam Kohlenoxyd; bei 180° wird fast 1 Mol Kohlenoxyd abgespalten.

Methylester $C_{26}H_{28}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C[C_6H_3(CH_3)_2]_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Prismen (aus Ligroin). F: 96—97° (BISTRZYCKI, MAURON, *B.* 43, 2888). Sehr leicht löslich in kaltem Benzol, weniger in Methanol.

13. Monocarbonsäure $C_nH_{2n-25}O_2$.

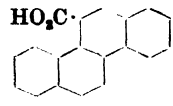
Triphenylmethyl-carbonsäure-(4) $C_{20}H_{15}O_2$ = $(C_6H_5)_3C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

Chlorid $C_{20}H_{14}OCl = (C_6H_5)_3C \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Aus Triphenylchlormethan-carbonsäure-(4)-chlorid beim Kochen mit Zinkspänen in Äther oder Benzol oder beim Schütteln der Lösung in Äther mit Quecksilber bei Zimmertemperatur unter Luftausschluß (STAUDINGER, CLAR, *B.* 44, 1629). — Wurde nicht isoliert. Absorptionsspektrum in Lösung: K. H. MEYER, WIELAND, *B.* 44, 2559. — Die violette Lösung in Äther oder Benzol liefert bei Luftzutritt unter Entfärbung das Peroxyd des Triphenylmethyl-carbonsäure-(4)-chlorids (Syst. No. 1093) (ST., CL.). Wird auch durch Bromlösung entfärbt (ST., CL.).

14. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_2$.

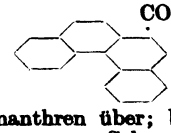
1. Carbonsäuren $C_{19}H_{12}O_2$.

1. ***Chrysen-carbonsäure-(1)*** $C_{19}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 2-Amino-a-[naphthyl-(1)]-zimtsäure und schüttelt das Reaktionsgemisch mit Kupferpulver (WEITZENBÖCK, LIEB, *M.* 33, 559). — Fast farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 222—223°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. — Gibt beim Erhitzen im CO_2-Strom auf annähernd 400° Chrysen.



2. ***Chrysen-carbonsäure-(x)*** $C_{19}H_{12}O_2 = C_{18}H_{11} \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. WEITZENBÖCK, LIEB, *M.* 33, 551. — *B.* Durch Einw. von Oxalylchlorid auf Chrysen im Einschlußrohr bei 170° oder besser in Gegenwart von $AlCl_3$ unter Eiskühlung (LIEBERMANN, ZSUFFA, *B.* 44, 207). — Nadeln (aus Alkohol). F: 303°. Schwer löslich in Benzol. — $NaC_{19}H_{11}O_2$. Blättchen (aus Wasser).

3. ***3.4-Benzo-phenanthren-carbonsäure-(1)*** $C_{19}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 2-Amino-a-[naphthyl-(2)]-zimtsäure und schüttelt das Reaktionsgemisch mit Kupferpulver (F. MAYER, OPPENHEIMER, *B.* 51, 514; vgl. a. WEITZENBÖCK, LIEB, *M.* 33, 564). — Krystalle (aus Methanol). F: 218° (Zers.) (M., O.). — Geht beim Erhitzen im Kohlensäurestrom auf 400° in 3.4-Benzo-phenanthren über; bei Destillation unter vermindertem Druck entsteht eine gelbliche Verbindung vom Schmelzpunkt 243° (M., O.; vgl. W., L.).



2. 9-Phenyl-fluoren-carbonsäure-(9), Phenyl-diphenylen-essigsäure

$C_{20}H_{14}O_2 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 9-Oxy-fluoren-carbonsäure-(9) und Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ (VORLÄNDER, PEITZSCHE, *B.* 46, 1795). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: ca. 183° (Zers.). — Gibt beim Kochen mit Barytwasser oder Sodalösung 9-Phenyl-fluoren.

9-[2.4-Dinitro-phenyl]-fluoren-carbonsäure-(9)-äthylester, [2.4-Dinitro-phenyl]-diphenylen-essigsäureäthylester $C_{22}H_{16}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot C_{13}H_8 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Kaliumverbindung des Diphenylenessigsäureäthylesters und 4-Brom-1.3-dinitrobenzol in einem Alkohol-Äther-Gemisch (WISLICENUS, MOCKER, *B.* 46, 2787). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 130—131°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, schwer löslich in Petroläther. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen auf ca. 200° rotbraun. Die Lösung in Alkohol wird auf Zusatz von Alkali erst dunkelblau dann grün.

3. Carbonsäuren $C_{21}H_{16}O_2$.

1. ***Triphenyl-äthylen-carbonsäure, Triphenylacrylsäure, α.β-Diphenyl-zimtsäure*** $C_{21}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2C{:}C(C_6H_5)\cdot CO_2H$.

Äthylester $C_{23}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_2C{:}C(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus *α.β.β*-Triphenyl-hydracrylsäure in alkoh. Lösung beim Einleiten von Chlorwasserstoff (DE FAZI, *R. A. L.* [5] **24** I, 441; *G.* **45** I, 555). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 119—120°. Sehr leicht löslich in Benzol und Aceton. — Die grüne Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen erst orangerot, dann rubinrot.

Nitril $C_{21}H_{15}N = (C_6H_5)_2C{:}C(C_6H_5)\cdot CN$ *(S. 719)*. *B.* Aus Benzoylcyanid und Diphenylketen-Chinolin bei 150° (STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 116). Aus Benzophenon und dem Mononatriumderivat des Benzylcyanids (BODROUX, *C. r.* **152**, 1596). — Prismen. F: 166—167° (B.), 162—163° (St., K.).

2. ***9-Benzyl-fluoren-carbonsäure-(9), Benzyl-diphenylen-essigsäure*** $C_{21}H_{16}O_2 = \begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Benzyl-diphenylen-essigsäure entsteht neben ihrem Äthylester bei Einw. von Benzylchlorid auf die Kaliumverbindung des Diphenylenessigsäureäthylesters in einem Alkohol-Äther-Gemisch; der Äthylester wird mit kalter alkoholischer Kalilauge verseift (WISLICENUS, MOCKER, *B.* **46**, 2783). — Blättchen (aus Alkohol). F: 201—202°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, sehr wenig in Wasser. — Geht beim Erhitzen auf 240—250° in 9-Benzyl-fluoren über. — Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf über 200° entsteht eine rotbraune Färbung.

Äthylester $C_{23}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_{13}H_8\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. o. — Krystalle (aus Alkohol). F: 90—91° (WISLICENUS, MOCKER, *B.* **46**, 2784). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Liefert mit alkoh. Kalilauge bei Zimmertemperatur Benzyl-diphenylenessigsäure, beim Kochen 9-Benzyl-fluoren. Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure entsteht eine blaßrote, grünlich fluorescierende Lösung, die bei stärkerem Erhitzen dunkelbraun wird.

3. ***9-[2-Carboxy-benzyl]-fluoren*** $C_{21}H_{16}O_2 = \begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt 3-Fluorenyliden-phthalid mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Einschlußrohr auf 160° (WISLICENUS, NEBER, *A.* **418**, 293). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 185—186°.

4. Carbonsäuren $C_{22}H_{18}O_2$.

1. ***α.β-Diphenyl-β-p-tolyl-acrylsäure, 4-Methyl-α.β-diphenyl-zimtsäure*** $C_{22}H_{18}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5){:}C(C_6H_5)\cdot CO_2H$.

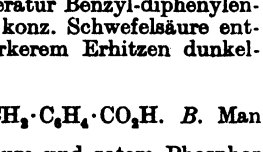
Nitril $C_{22}H_{17}N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5){:}C(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Aus 4-Methyl-benzophenon und dem Mononatriumderivat des Benzylcyanids (BODROUX, *C. r.* **152**, 1596). — Nadeln. F: 123°.

2. ***1.1.3-Triphenyl-cyclopropan-carbonsäure-(2)*** $C_{22}H_{18}O_2 = \begin{matrix}(C_6H_5)_2C\\|\\C_6H_5\cdot HC\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt Zimtsäureäthylester mit Diphenyldiazomethan auf dem Wasserbad und verseift den entstandenen 1.1.3-Triphenyl-cyclopropan-carbonsäure-(2)-äthylester (STAUDINGER, ANTHES, PFENNINGER, *B.* **49**, 1938). — F: 192°. — Ist in alkal. Lösung gegen Kaliumpermanganat beständig.

Äthylester $C_{24}H_{22}O_2 = (C_6H_5)_2C_3H_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. o. — Krystalle (aus Alkohol). F: 93° (STAUDINGER, ANTHES, PFENNINGER, *B.* **49**, 1938).

15. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-28}O_2$.

1. 1.2;3.4-Diindeno-(1'.2')-benzol-carbonsäure-(5), „Dibenzylen-benzoesäure" $C_{21}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt 3.2;5.4-Dibenzoylen-benzoesäure mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor im Einschlußrohr auf 200° (MAROTTA, *G.* **41** II, 62). — Gelbliche Nadeln (aus Xylol). Schmilzt oberhalb 300°. Schwer löslich in Benzol, unlöslich in Alkohol.



Äthylester $C_{23}H_{18}O_2 = C_{20}H_{13}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Äthyljodid (MAROTTA, *G.* 41 II, 63). — Braune Krystalle (aus Alkohol). F: 136—137°.

2. Carbonsäuren $C_{22}H_{16}O_2$.

1. ***3-Benzyl-anthracen-carbonsäure-(2) (?)*** $C_{22}H_{16}O_2 = C_6H_4\begin{pmatrix}CH\\CH\end{pmatrix}C_6H_2(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ (?). *B.* Eine Verbindung, der vermutlich diese Konstitution zukommt, entsteht in geringer Menge bei Reduktion von 3-Benzoyl-anthrachinon-carbonsäure-(2) mit Zinkstaub und ammoniakalischer Kupferlösung (PHILIPPI, *M.* 34, 711). — Krystalle (aus Eisessig). F: 235—237° (unkorr.).

2. ***Di-α-naphthyl-essigsäure*** $C_{22}H_{16}O_2 = (C_{10}H_7)_2CH\cdot CO_2H$ *(S. 720)*. Liefert beim Erhitzen auf ca. 270° Di-α-naphthyl-methan (SCHMIDLIN, HUBER, *B.* 43, 2828; SCHM., MASSINI, *B.* 42, 2386).

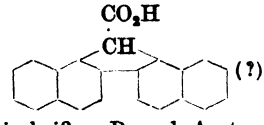
3. ***Di-β-naphthyl-essigsäure*** $C_{22}H_{16}O_2 = (C_{10}H_7)_2CH\cdot CO_2H$. *B.* Man kocht eine Lösung von Di-β-naphthyl-chlormethan in Äther und wenig Benzol mit Magnesium und etwas Jod und leitet in die siedende Lösung Kohlendioxyd ein (SCHMIDLIN, HUBER, *B.* 43, 2834). — Nadeln (aus Eisessig). F: 182—183° (korr.). Löslich in heißem Eisessig, Aceton, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Petroläther und Ligroin. — Beim Erhitzen auf 200° beginnt Kohlendioxyd-Abspaltung. — Natriumsalz. Nadeln. Ziemlich schwer löslich.

4. ***3-Phenyl-1.1-diphenylen-cyclopropan-carbonsäure-(2)*** $C_{22}H_{16}O_2 = C_6H_4\begin{pmatrix}\diagup\\\diagdown\end{pmatrix}C\begin{pmatrix}CH\cdot CO_2H\\CH\cdot C_6H_5\end{pmatrix}$. *B.* Man läßt Zimtsäureäthylester 3 Wochen auf Diphenylendiazomethan in Äther bei Zimmertemperatur einwirken und verseift den erhaltenen Äthylester mit alkoh. Kalilauge (STAUDINGER, GAULE, *B.* 49, 1958). — Hellorangefarbene Krystalle (aus Benzol). F: 211°. — Ist in alkal. Lösung gegen Kaliumpermanganat beständig.

Äthylester $C_{24}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot C_{15}H_{10}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. o. — Blättchen (aus Alkohol). F: 116° (STAUDINGER, GAULE, *B.* 49, 1958).

16. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-30}O_2$.

1. 1.2; 7.8-Dibenzo-fluoren-carbonsäure-(9), „Dinaphthofluorencarbonsäure" $C_{22}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kocht 1.2;7.8-Dibenzo-fluoren mit Äthylmagnesiumbromid in Xylol und leitet dann bei 130° Kohlendioxyd ein (TSCHITSCHIBABIN, MAGIDSON, *Ж.* 46, 1396; *J. pr.* [2] 90, 175). — Tafeln (aus Äther). F: 220—222° (Zers.). Leicht löslich in heißem Benzol, Aceton und Äther, schwer in Chloroform, unlöslich in Petroläther und Ligroin. — Beim Schmelzen oder bei Einw. von Alkalien, besonders in der Wärme, entsteht 1.2;7.8-Dibenzo-fluoren. — Verbindung mit Essigsäure $C_{22}H_{14}O_2 + C_2H_4O_2$. Nadeln (aus Eisessig). Verliert die Essigsäure bei 100°.



2. 8-Benzhydryl-naphthalin-carbonsäure-(1), 8-Benzhydryl-naphthoesäure-(1) $C_{24}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2H$ *(S. 720)*. Blättchen (aus Alkohol oder Essigsäure). F: 227° (ZSUFFA, *B.* 43, 2918). — Gibt beim Kochen mit Chromsäure und Eisessig die Verbindung $\begin{matrix}C_{10}H_6\cdot C(C_6H_5)_2\\CO—O\end{matrix}$ (Syst. No. 2473). Bei der Destillation mit Bariumhydroxyd im Vakuum entsteht Diphenyl-α-naphthyl-methan.

8-[4.4'-Dichlor-benzhydryl]-naphthalin-carbonsäure-(1) $C_{24}H_{16}O_2Cl_2 = (C_6H_4Cl)_2CH\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2H$. *B.* Aus Bis-[4-chlor-phenyl]-acenaphthenon beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (ZSUFFA, *B.* 43, 2919). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 224—225°.

17. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-32}O_2$.

1. α.β-Diphenyl-β-[naphthyl-(1)]-acrylsäure, α-Phenyl-β-[naphthyl-(1)]-zimtsäure $C_{25}H_{18}O_2 = C_{10}H_7\cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5)\cdot CO_2H$.

Nitril $C_{26}H_{17}N = C_{10}H_7 \cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Entsteht in geringer Menge aus Phenyl-α-naphthyl-keton und dem Mononatriumderivat des Benzylcyanids (BODROUX, *C. r.* **152**, 1596). — Prismen. F: 174—175°.

2. Tetraphenylmethan-carbonsäure-(2) $C_{26}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_3C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht in geringer Menge bei Umsetzung von Phthalylchlorid oder 3.3-Diphenyl-phthalid mit Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ (COPISAROW, *Soc.* **111**, 17, 20). — Krystalle (aus Benzol). Schmilzt oberhalb 184°. Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in siedendem Wasser. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine tiefgrüne Färbung. — $AgC_{26}H_{19}O_2$. Krystallpulver. Wird am Licht dunkel. — Magnesiumsalz. Tafeln.

18. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-34}O_2$.

α.γ-Diphenyl-γ-[naphthyl-(1)]-allen-α-carbonsäure $C_{36}H_{18}O_2 = C_{10}H_7 \cdot C(C_6H_5):C:C(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt α.γ-Diphenyl-γ-[naphthyl-(1)]-γ-butyrolacton mit 2 Mol Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad, kocht das Reaktionsprodukt mit Alkohol und erhitzt dann mit überschüssigem Pyridin zuerst auf dem Wasserbad, dann bis zum Kochen; der entstandene α.γ-Diphenyl-γ-[naphthyl-(1)]-allen-α-carbonsäureäthylester wird auf dem Wasserbad mit einem Gemisch aus Natronlauge und Pyridin verseift (LAPWORTH, WECHSLER, *Soc.* **97**, 44). — Krystalle (aus Anisol). F: 185—193°. Krystallisiert aus Äther mit 1 Mol Krystall-Äther. Leicht löslich in Aceton und Eisessig, löslich in Benzol, Chloroform und Alkohol, unlöslich in Wasser. — Das Natriumsalz wird durch Kaliumpermanganat in wäßr. Lösung oxydiert. Reagiert mit Brom in Eisessig. Liefert beim Erwärmen mit einer Lösung von wenig Salzsäure in Eisessig auf dem Wasserbad die Verbindung $C_{36}H_{18}O_2$ (s. u.).

Verbindung $C_{36}H_{18}O_2$. *B.* s. o. — Krystalle (aus Eisessig). Leicht löslich in Aceton, Eisessig, Benzol und Chloroform, fast unlöslich in kaltem Alkohol und in siedender Sodalösung oder Natronlauge (L., W., *Soc.* **97**, 47). — Entfärbt Kaliumpermanganat in siedendem Aceton nicht. Wird durch Natrium oder Natriumamalgam in heißem Amylalkohol reduziert. Wird durch siedende alkoholische oder amylalkoholische Natronlauge sehr langsam angegriffen.

Äthylester $C_{38}H_{22}O_2 = C_{10}H_7 \cdot C(C_6H_5):C:C(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. o. — Nadeln (aus Alkohol). Wird beim Erwärmen gelb und schmilzt bei 118,5° (LAPWORTH, WECHSLER, *Soc.* **97**, 44). Leicht löslich in Aceton, Eisessig, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und heißem Alkohol, schwer löslich in Methanol und Petroläther. — Liefert mit 2 Atomen Brom in Eisessig die Verbindung $C_{36}H_{17}O_2Br$ (s. u.).

Verbindung $C_{36}H_{17}O_2Br$. *B.* s. o. — Nadeln (aus Eisessig). F: 192° (L., W., *Soc.* **97**, 46). Löslich in siedendem Aceton und Chloroform, sehr wenig in Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther. — Reagiert nicht mit Kaliumpermanganat in Aceton oder mit Brom in Eisessig.

B. Dicarbonsäuren.

1. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_4$.

1. Dicarbonsäuren $C_5H_6O_4$.

1. *Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)* $C_5H_6O_4 = \begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix}\!\!>\!C(CO_2H)_2$.

Dimethylester $C_7H_{10}O_4 = C_3H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$. Kp_{764}: 198° (ROTH, ÖSTLING, *B.* **46**, 310); Kp_{748}: 196,6—196,7° (Ö., *Soc.* **101**, 460). $D_4^{18,18}$: 1,1509 (Ö.). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 827,4 kcal/Mol (R., Ö.).

Diäthylester $C_9H_{14}O_4 = C_3H_4(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ *(S. 722)*. Kp_{760}: 214—215°; $D_4^{19,1}$: 1,0624 (ÖSTLING, *Soc.* **101**, 473). Viscosität bei 25°: 0,0236 g/cm sec (THOLE, *Soc.* **105**, 2011). n_α^{18}: 1,4318; n_β^{18}: 1,4345; n_β^{18}: 1,4399; n_γ^{18}: 1,4448 (Ö.). — Gibt mit Bernsteinsäurediäthylester und Natriumamid in Äther unter schwacher Kühlung die Natriumsalze der 1.1-Äthylen-cyclopentandion-(2.5)-dicarbonsäure-(3.4) und ihres Monoäthylesters (RADULESCU, *B.* **44**, 1019).

Äthylester-nitril, 1-Cyan-cyclopropan-carbonsäure-(1)-äthylester $C_7H_9O_2N = C_3H_4(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 722)*. Das nach der Methode von CARPENTER, PERKIN (*Soc.* **75**,

924) aus Cyanessigester und Äthylenbromid in siedender alkoholischer Natriumäthylat-Lösung dargestellte Präparat enthält Cyanessigester, der mit Hilfe einer alkoh. Natriumäthylat-Lösung entfernt wird (MITCHELL, THORPE, *Soc.* **97**, 1000, 1002). — Kp_{763}: 212°. — Gibt mit Natrium-malonester in heißem Alkohol 2-Imino-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester.

2. ***Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_5H_6O_4 = H_2C<\begin{matrix}CH\cdot CO_2H\\CH\cdot CO_2H\end{matrix}$. cis-Form.

Dimethylester $C_7H_{10}O_4 = C_3H_4(CO_2\cdot CH_3)_2$. Kp_{760}: 219—220° (ÖSTLING, *Soc.* **101**, 473). $D_4^{14,5}$: 1,1584. $n_\alpha^{14,5}$: 1,4444; $n_\beta^{14,5}$: 1,4472; $n_\beta^{14,5}$: 1,4530; $n_\gamma^{14,5}$: 1,4581.

2. Dicarbonsäuren $C_6H_8O_4$.

1. ***Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.1)*** $C_6H_8O_4 = H_2C<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>C(CO_2H)_2$ *(S. 724)*.

Diäthylester $C_{10}H_{16}O_4 = C_4H_6(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 725)*. Kp_{760}: 222,5—225° (ZELINSKY, UJEDINOW, *Ж.* **45**, 842; *B.* **46**, 1093); Kp: 220—228° (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 342); Kp_{16}: 106—107° (BÖESEKEN, *R.* **37**, 261). Viscosität bei 25°: 0,0261 g/cm sec (THOLE, *Soc.* **105**, 2011). Löslich in Wasser (C.). — Reduziert man den Ester mit Natrium und Alkohol zunächst bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei 130—140°, so entsteht 1.1-Bis-oxymethyl-cyclobutan (Z., U.).

Diamid $C_6H_{10}O_2N_2 = C_4H_6(CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester und konz. Ammoniak (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 353). — Prismen (aus Wasser). F: 268°. Schwer löslich in Alkohol. — Einw. von Brom und Natronlauge: C.

Äthylester-nitril, 1-Cyan-cyclobutan-carbonsäure-(1)-äthylester $C_8H_{11}O_2N = C_4H_6(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das nach CARPENTER, PERKIN (*Soc.* **75**, 930) aus Trimethylenbromid, Cyanessigester und alkoh. Natriumäthylat-Lösung gewonnene Präparat enthält Cyanessigester, der mit Hilfe einer alkoh. Natriumäthylat-Lösung entfernt wird (CAMPBELL, THORPE, *Soc.* **97**, 2421). — Kp_{763}: 218°. — Beim Erwärmen mit Cyanessigester und alkoh. Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad entsteht β-Imino-β-[1-carbäthoxy-cyclobutyl]-α-cyan-propionsäureäthylester.

Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.1)-dihydrazid $C_6H_{12}O_2N_4 = C_4H_6(CO\cdot NH\cdot NH_2)_2$. *B.* Man kocht Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester mit Hydrazinhydrat in Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 350). — Tafeln oder Nadeln (aus verd. Alkohol oder Wasser). F: 109° bis 110°. Sehr leicht löslich in Wasser und Eisessig, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin. Die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch. — Reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silbernitrat-Lösung in der Kälte. — $C_6H_{12}O_2N_4 + 2HCl$. Krystallpulver. F: 175—176° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. Ist schwach hygroskopisch. — $C_6H_{12}O_2N_4 + 2HCl + PtCl_2$. Lehmfarbiges Pulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_6H_{12}O_2N_4 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 185°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer in Äther. Verpufft schwach bei raschem Erhitzen.

Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.1)-bis-isopropylidenhydrazid $C_{12}H_{20}O_2N_4 = C_4H_6[CO\cdot NH\cdot N{:}C(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.1)-dihydrazid durch langes Kochen mit Aceton (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 353). — Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 176° bis 177°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, schwer in Äther und Chloroform.

Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.1)-bis-benzalhydrazid $C_{20}H_{20}O_2N_4 = C_4H_6(CO\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Schütteln von Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.1)-dihydrazid mit Benzaldehyd in Alkohol oder Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 352). — Tafeln (aus Alkohol). F: 212—213°. Leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in heißem Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser, Äther, Benzol und Chloroform.

Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.1)-bis-[2-oxy-benzalhydrazid] $C_{20}H_{20}O_4N_4 = C_4H_6(CO\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot C_6H_4\cdot OH)_2$. *B.* Beim Schütteln von Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.1)-dihydrazid mit Salicylaldehyd in Alkohol oder Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 352). — Tafeln (aus Alkohol). F: 215°. Leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in Wasser, unlöslich in Äther und Benzol.

Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.1)-diazid $C_6H_6O_2N_6 = C_4H_6(CO\cdot N_3)_2$. *B.* Aus Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.1)-dihydrazid, Natriumnitrit und Salzsäure oder weniger gut aus dem salzsauren Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.1)-dihydrazid und Natriumnitrit bei —5° bis —10° (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 354). — Stechend riechendes Öl. Verpufft beim Erhitzen heftig. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, unlöslich in kaltem Wasser. — Beim Kochen mit Äther und Alkohol und nachfolgenden Destillieren mit verd. Schwefelsäure entsteht Cyclobutanon.

2. ***Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_6H_8O_4 = \begin{matrix} H_2C—CH\cdot CO_2H \\ | \quad\quad | \\ H_2C—CH\cdot CO_2H \end{matrix}$. cis-Form.

Dimethylester $C_8H_{12}O_4 = C_4H_6(CO_2\cdot CH_3)_2$ *(S. 725)*. Kp_{20}: 114—114,5°; $D_4^{17,5}$: 1,1191 (ÖSTLING, *Soc.* **101**, 474). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 983,9 kcal/Mol (ROTH, Ö., *B.* **46**, 311). $n_\alpha^{17,5}$: 1,4405; $n_D^{17,5}$: 1,4430; $n_\beta^{17,5}$: 1,4484; $n_\gamma^{17,5}$: 1,4534 (Ö.).

3. Dicarbonsäuren $C_7H_{10}O_4$.

1. ***Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_7H_{10}O_4 = H_2C\begin{matrix} CH_2\cdot CH\cdot CO_2H \\ | \quad\quad | \\ CH_2\cdot CH\cdot CO_2H \end{matrix}$.

a) ***Rechtsdrehende trans-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_7H_{10}O_4 = C_5H_8(CO_2H)_2$. *B.* Aus inaktiver trans-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2) über das Brucinsalz; das Brucinsalz der rechtsdrehenden Säure ist in Wasser schwerer löslich (GOLDSWORTHY, PERKIN, *Soc.* **105**, 2642). — Krystalle (aus Wasser). F: 181°. $[\alpha]_D$: +87,6° (in Wasser; c = 0,9). — Brucinsalz $2C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_7H_{10}O_4 + 9H_2O$. Tafeln. Verliert im Vakuum teilweise, bei 125° quantitativ das Krystallwasser. $[\alpha]_D$: —19,9° (in Wasser; c = 1,3).

Diäthylester $C_{11}H_{18}O_4 = C_5H_8(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Kp_{100}: 170° (G., P., *Soc.* **105**, 2642). $[\alpha]_D$: +70,3° (in Aceton; c = 1,3).

b) ***Linksdrehende trans-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_7H_{10}O_4 = C_5H_8(CO_2H)_2$. *B.* Aus inaktiver trans-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2) über das Brucinsalz (GOLDSWORTHY, PERKIN, *Soc.* **105**, 2643). — Krystalle (aus Wasser). F: 180—181°. $[\alpha]_D$: —85,9° (in Wasser; c = 1,2).

Diäthylester $C_{11}H_{18}O_4 = C_5H_8(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Kp_{100}: 170° (G., P., *Soc.* **105**, 2643). $[\alpha]_D$: —69,8° (in Aceton; c = 1,7).

c) ***Inaktive trans-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_7H_{10}O_4 = C_5H_8(CO_2H)_2$ *(S. 728)*. F: 162—163° (STOERMER, LADEWIG, *B.* **47**, 1805), 163° (ÖSTLING, *Soc.* **101**, 475). — Bei 10-tägiger Einw. von ultraviolettem Licht auf die Lösung in Methanol entsteht trans-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2)-monomethylester; bei 30-tägiger Einw. entsteht außerdem trans-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester (St., L.).

Monomethylester $C_8H_{12}O_4 = HO_2C\cdot C_5H_8\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Entsteht bei längerer Einw. von ultraviolettem Licht auf eine Lösung von trans-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2) in Methanol (STOERMER, LADEWIG, *B.* **47**, 1805). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 45°.

Dimethylester $C_9H_{14}O_4 = C_5H_8(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben dem Monomethylester bei 30-tägiger Einw. von ultraviolettem Licht auf eine Lösung von trans-Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2) in Methanol (STOERMER, LADEWIG, *B.* **47**, 1805). — Kp_{17}: 118,5—119°; $D_4^{19,1}$: 1,1130 (ÖSTLING, *Soc.* **101**, 475). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1116,8 kcal/Mol (ROTH, Ö., *B.* **46**, 311). $n_\alpha^{17,5}$: 1,4468; $n_D^{17,5}$: 1,4490; $n_\beta^{17,5}$: 1,4547; $n_\gamma^{17,5}$: 1,4594 (Ö.).

2. ***1.1-Dimethyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3), Caronsäure*** $C_7H_{10}O_4 = (CH_3)_2C\begin{matrix} CH\cdot CO_2H \\ | \quad\quad | \\ CH\cdot CO_2H \end{matrix}$. cis-Form *(S. 730)*. *B.* Aus Cyancaron (Syst. No. 1285) beim Erhitzen mit wäßr. Kaliumpermanganat-Lösung auf dem Wasserbad (CLARKE, LAPWORTH, *Soc.* **97**, 17). — F: 174° (Schwefelsäure-Bad), 186° (auf Quecksilber) (LOCQUIN, *Bl.* [4] **15**, 748). — Geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid oder Thionylchlorid in cis-Caronsäureanhydrid (Syst. No. 2476) über (Lo.).

Dimethylester $C_9H_{14}O_4 = (CH_3)_2C_3H_2(CO_2\cdot CH_3)_2$. Kp_{14}: 111—112° (LOCQUIN, *Bl.* [4] **15**, 749).

Diäthylester $C_{11}H_{18}O_4 = (CH_3)_2C_3H_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Kp_{12}: 129—130° (LOCQUIN, *Bl.* [4] **15**, 749).

4. Dicarbonsäuren $C_8H_{12}O_4$.

1. ***Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.1)*** $C_8H_{12}O_4 = H_2C\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ | \quad\quad | \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}>C(CO_2H)_2$. *B.* Beim Erwärmen von [Cyclopentanol-(4)-carbonsäure-(2)]-cyclohexan-spiran-(1.1′) (Formel I) oder [Cyclopentanon-(4)-carbonsäure-(2)]-cyclohexan-spiran-(1.1′) (Formel II) mit konz. Salpeter-

I. $H_2C\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ | \quad\quad | \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}>C<\begin{matrix} CH(CO_2H)\cdot CH_2 \\ | \quad\quad\quad | \\ CH_2—\!\!-\!\!-CH\cdot OH \end{matrix}$ II. $H_2C\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ | \quad\quad | \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}>C<\begin{matrix} CH(CO_2H)\cdot CH_2 \\ | \quad\quad\quad | \\ CH_2—\!\!-\!\!-CO \end{matrix}$

säure (INGOLD, THORPE, *Soc.* **115**, 376). — Krystalle (aus Wasser). F: 207° (Zers.). — Gibt beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck Cyclohexancarbonsäure.

2. ***Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.2), Hexahydrophthalsäure*** $C_8H_{12}O_4 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO_2H \\ | \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO_2H \end{matrix}$ cis-Form *(S. 730)*. *B.* Bei der Reduktion von Phthalsäure in Eisessig mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz (WILLSTÄTTER, JAQUET, *B.* **51**, 776). Entsteht neben anderen Produkten bei der Reduktion von Phthalsäureanhydrid in Eisessig mit Wasserstoff in Gegenwart von sauerstoffhaltigem Platinschwarz (W., J., *B.* **51**, 771).

3. ***Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.3), Hexahydroisophthalsäure*** $C_8H_{12}O_4 = H_2C<\begin{matrix} CH_2\cdot CH(CO_2H) \\ CH_2\cdot CH(CO_2H) \end{matrix}>CH_2$.

a) cis-Form *(S. 732)*. *B.* Man reduziert eine wäßr. Lösung des Natriumsalzes der Isophthalsäure im CO_2-Strom bei 50° mit Natriumamalgam, behandelt das Reaktionsprodukt in wäßr. Lösung mit Wasserstoff (1 Atm. Überdruck) in Gegenwart von kolloidalem Platin und führt es durch Anhydrisierung mit Acetylchlorid in die cis-Form über (STARK, *B.* **45**, 2372). Die cis-Form entsteht neben der trans-Form bei der Reduktion von Isophthalsäure in Eisessig mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz (WILLSTÄTTER, JAQUET, *B.* **51**, 777). — Bei der Destillation des Calciumsalzes in einer CO_2-Atmosphäre entsteht Bicyclo-[1.1.3]-heptanon-(6) (?) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 49) (ST.).

b) trans-Form *(S. 733)*. *B.* Entsteht neben der cis-Form bei der Reduktion von Isophthalsäure in Eisessig mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz (WILLSTÄTTER, JAQUET, *B.* **51**, 777).

4. ***Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4), Hexahydroterephthalsäure*** $C_8H_{12}O_4 = HO_2C\cdot HC<\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}>CH\cdot CO_2H$.

a) ***cis-Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4), cis-Hexahydroterephthalsäure*** $C_8H_{12}O_4 = C_6H_{10}(CO_2H)_2$ *(S. 733)*. *B.* Entsteht neben der trans-Form bei Reduktion von Terephthalsäure in Eisessig mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz (WILLSTÄTTER, JAQUET, *B.* **51**, 776). Die cis-Form entsteht, wenn man Δ^1-Tetrahydroterephthalsäuredimethylester in Äther mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladiumschwarz reduziert und den entstandenen cis-Hexahydroterephthalsäuredimethylester (nach Trennung von gleichzeitig entstandenem Terephthalsäuredimethylester) verseift (ZELINSKY, GLINKA, Ж. **43**, 1090; *B.* **44**, 2311). — Tafeln (aus Wasser). F: 168—169° (Z., GL.), 162—163° (W., J.).

Dimethylester $C_{10}H_{16}O_4 = C_6H_{10}(CO_2\cdot CH_3)_2$ *(S. 734)*. *B.* s. o. bei der Säure. — Kp_{10}: 132,5° (ZELINSKY, GLINKA, Ж. **43**, 1090; *B.* **44**, 2310). D_4^{20}: 1,1112.

b) ***trans-Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4), trans-Hexahydroterephthalsäure*** $C_8H_{12}O_4 = C_6H_{10}(CO_2H)_2$ *(S. 734)*. *B.* Entsteht neben der cis-Form bei Reduktion von Terephthalsäure in Eisessig mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz (WILLSTÄTTER, JAQUET, *B.* **51**, 776). — Bei mehrtägiger Einw. von ultravioletttem Licht auf die Lösung in Methanol erhält man trans-Hexahydroterephthalsäuremonomethylester und -dimethylester (STOERMER, LADEWIG, *B.* **47**, 1804).

Monomethylester $C_9H_{14}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_{10}\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei 10-tägiger Bestrahlung einer Lösung von trans-Hexahydroterephthalsäure in Methanol mit ultravioletttem Licht (STOERMER, LADEWIG, *B.* **47**, 1804). — Nadeln (aus Ligroin). F: 125°.

Dimethylester $C_{10}H_{16}O_4 = C_6H_{10}(CO_2\cdot CH_3)_2$ *(S. 734)*. *B.* Entsteht bei mindestens 14-tägiger Einw. von ultravioletttem Licht auf eine Lösung von trans-Hexahydroterephthalsäure in Methanol (STOERMER, LADEWIG, *B.* **47**, 1805). — F: 71°.

Di-l-menthylester $C_{28}H_{48}O_4 = C_6H_{10}(CO_2\cdot C_{10}H_{19})_2$. Nadeln (aus Essigester). F: 132° bis 133° (RUPE, *A.* **373**, 124). $[\alpha]_D^{20}$: —74,7° (in Chloroform; p = 10,2). Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Essigester.

trans-Hexahydroterephthalsäuredihydrazid $C_8H_{16}O_2N_4 = C_6H_{10}(CO\cdot NH\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus dem Dimethylester der trans-Hexahydroterephthalsäure beim Kochen mit Hydrazinhydrat und Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 23). — Sehr hoch schmelzende Nadeln (aus Wasser). Sehr wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte sofort, FEHLINGsche Lösung erst nach einiger Zeit. — $C_8H_{16}O_2N_4 + 2\,HCl$. Wurde nicht ganz rein erhalten. Weißes Pulver. Verkohlt, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther.

trans-Hexahydroterephthalsäure-bis-isopropylidenhydrazid $C_{14}H_{24}O_2N_4 = C_6H_{10}[CO\cdot NH\cdot N{:}C(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus trans-Hexahydroterephthalsäuredihydrazid beim Erwärmen mit sehr verd. Aceton auf dem Wasserbad (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 26). — Krystalle (aus Alkohol + Aceton).

trans-Hexahydroterephthalsäure-bis-benzalhydrazid $C_{22}H_{24}O_2N_4 = C_6H_{10}(CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus trans-Hexahydroterephthalsäuredihydrazid und Benzaldehyd beim Schütteln in Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 25). — Weißes Pulver. Schmilzt oberhalb 300°. Unlöslich.

trans-Hexahydroterephthalsäure-bis-[2-oxy-benzal-hydrazid] $C_{22}H_{24}O_4N_4 = C_6H_{10}(CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH)_2$. *B.* Aus trans-Hexahydroterephthalsäuredihydrazid und Salicylaldehyd (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 25). — Weißes Pulver. Schmilzt oberhalb 300°. Unlöslich.

trans-Hexahydroterephthalsäuredisemicarbazid $C_{10}H_{18}O_4N_6 = C_6H_{10}(CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Man behandelt trans-Hexahydroterephthalsäuredihydrazid in der berechneten Menge Salzsäure mit Kaliumcyanat (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 26). — Krystalle. Schmilzt oberhalb 300°. Sehr wenig löslich in Wasser, fast unlöslich in allen organischen Lösungsmitteln.

Bis-acetessigester-derivat des trans-Hexahydroterephthalsäuredihydrazids $C_{20}H_{32}O_6N_4 = C_6H_{10}[CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$. *B.* Aus trans-Hexahydroterephthalsäuredihydrazid beim Kochen mit Acetessigester (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 26). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 300°.

trans-Hexahydroterephthalsäurediazid $C_8H_{10}O_2N_6 = C_6H_{10}(CO \cdot N_3)_2$. *B.* Aus trans-Hexahydroterephthalsäuredihydrazid und Natriumnitrit in sehr verd. Essigsäure unter Kühlung (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 27). — Schwach stechend riechende Nadeln. F: 63° (Zers.). Verpufft bei raschem Erhitzen lebhaft. Löslich in Ligroin, Äther und Benzol, unlöslich in kaltem Wasser. — Zersetzt sich langsam beim Aufbewahren. Beim Kochen des feinverteilten Azids mit Wasser, nachfolgenden Erhitzen mit Wasser unter Druck auf 120° und Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Druck auf 140° erhält man salzsaures 1.4-Diamino-cyclohexan. Beim Kochen mit Methanol entsteht das N.N'-Bis-carbomethoxy-Derivat des bei 72—73° schmelzenden 1.4-Diamino-cyclohexans; analog verlaufen die Reaktionen mit Alkohol und Benzylalkohol. Liefert mit siedendem Anilin 1.4-Bis-phenylureido-cyclohexan(?). Bei Einw. von Anilin in Äther bei Zimmertemperatur erhält man N.N'-Bis-[4-phenylureido-cyclohexyl]-harnstoff(?) und geringe Mengen 4-Phenylureido-cyclohexan-carbonsäure-(1)-anilid(?).

5. ***Cyclopentan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(3)*** („Homonorcampher-säure") $C_8H_{12}O_4 = \begin{matrix} H_2C & ---- & CH(CO_2H) \\ | & & \\ H_2C \cdot & & CH(CH_2 \cdot CO_2H) \end{matrix} > CH_2$. *B.* Man reduziert den Methyläthylester der Dehydrohomonorcamphersäure (S. 342) mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Platin und kocht den entstandenen Cyclopentan-carbonsäure-(1)-äthylester-essigsäure-(3)-methylester mit alkoh. Kalilauge (HINTIKKA, KOMPPA, *C.* **1918** II, 370). — Krystalle (aus Benzol, Äther oder Wasser). F: 137—137,5° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Bleisalz. Krystallinisch. Löslich in Wasser.

Cyclopentan-carbonsäureäthylester-(1)-essigsäuremethylester-(3) $C_{11}H_{18}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_5H_8 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* s. o. — Kp_{12}: 135—141° (HINTIKKA, KOMPPA, *Ann. Acad. Sci. Fenn.* [A] **10**, Nr. 22, S. 10; *C.* **1918** II, 370). D_4^{17}: 1,0683. n_α: 1,4493; n_D: 1,4505; n_β: 1,4571; n_γ: 1,4616.

6. ***3-Methyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_8H_{12}O_4 = H_2C < \begin{matrix} CH(CH_3) \cdot CH \cdot CO_2H \\ | \\ CH_2 ---- CH \cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Man erwärmt Äthan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetraäthylester mit 1.3-Dibrom-butan in alkoh. Natriumäthylat-Lösung auf 100° unter Druck, verseift das Reaktionsprodukt mit methylalkoholischer Kalilauge und erhitzt die gewonnene Säure auf 200° (FARGHER, PERKIN, *Soc.* **105**, 1365). — Krystalle (aus Salzsäure). Erweicht bei 98—99°; F: 104°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Salzsäure. — Ist gegen Kaliumpermanganat beständig. Verhalten beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Einschlußrohr auf 180°: F., P. Beim Kochen mit Acetanhydrid entsteht 3-Methyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid (Syst. No. 2476). — Calciumsalz. Schwer löslich.

Diäthylester $C_{12}H_{20}O_4 = CH_2 \cdot C_5H_7(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Gelbliches Öl. Kp_{760}: 255° (FARGHER, PERKIN, *Soc.* **105**, 1366).

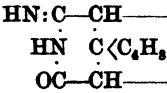
7. ***1.1-Dimethyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(2.4), Norpinsäure*** $C_8H_{12}O_4 = H_2C < \begin{matrix} CH(CO_2H) \\ CH(CO_2H) \end{matrix} > C(CH_3)_2$. Höhere Form, cis-Form *(S. 738)*. *B.* [Aus Pinononsäure . . . KERSCHBAUM, *B.* **33**, 891]; vgl. a. FROMM, AUTIN, *A.* **401**, 256).

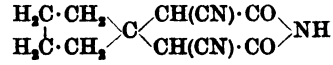
Eine Verbindung, die vielleicht als Norpinsäure anzusehen ist, entsteht in geringer Menge bei der Oxydation von optisch aktivem Pinan mit Salpetersäure (D: 1,4) auf dem Wasserbad (LIPP, *B.* **56**, 2102, 2106).

Dimethylester $C_{10}H_{16}O_4 = (CH_3)_2C_4H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$. Kp_{11}: 113—113,8°; Kp_{756}: 228° bis 229°; $D_4^{18.5}$: 1,0700 (ÖSTLING, *Soc.* **101**, 475). Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1287,6 kcal/Mol (ROTH, Ö., *B.* **46**, 311). n_α^{17}: 1,4434; n_β^{17}: 1,4459; n_β^{17}: 1,4514; n_γ^{17}: 1,4564 (Ö.).

5. Dicarbonsäuren $C_9H_{14}O_4$.

1. ***Cyclopentan-diessigsäure-(1.1)*** $C_9H_{14}O_4 = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot CH_2 \end{matrix} > C(CH_2 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Aus Cyclopentan-dimalonsäure-(1.1) bei 169° (KON, THORPE, *Soc.* **115**, 700). Durch Verseifung von Cyclopentan-dimalonsäure-(1.1)-diimid (Syst. No. 3630) oder der Verbindung der Formel I (Syst. No. 3630) mit Schwefelsäure oder durch Verseifung von Cyclopentan-bis-cyanessigsäure-(1.1)-imid (Formel II; Syst. No. 3369) mit 60%iger Schwefelsäure (K., TH., *Soc.* **115**,

I. 

II. 

700, 701). — Nadeln (aus Wasser). F: 176—177°. Schwer löslich in Benzol. — Beim Kochen mit Acetanhydrid oder Acetylchlorid entsteht Cyclopentan-diessigsäure-(1.1)-anhydrid (Syst. No. 2476). — $Ag_2C_9H_{12}O_4$. Weißer Niederschlag. Wird am Licht langsam dunkel.

2. ***1-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(3)*** („Methylnorhomocamphersäure") $C_9H_{14}O_4 = (HO_2C)(CH_3)C < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H \\ | \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix}$. *B.* Man reduziert den Diäthylester der Dehydromethylnorhomocamphersäure (S. 343) in Äther mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz und verseift den entstandenen Diäthylester durch Kochen mit alkoh. Natronlauge (RUZICKA, *B.* **50**, 1372). — Krystalle (aus Wasser). F: 116° bis 118°. — Das Bleisalz gibt bei der Destillation im Kohlensäure-Strom „Methylnorcampher" (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 53).

Diäthylester $C_{13}H_{22}O_4 = (C_2H_5 \cdot O_2C)(CH_3)C_5H_7 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. o. — Kp_{14}: 147—149° (RUZICKA, *B.* **50**, 1372).

3. ***1.2-Dimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3), Santensäure, π-Norcamphersäure*** $C_9H_{14}O_4 = \begin{matrix} HO_2C \cdot HC \cdot CH(CH_3) \\ | \\ H_2C \text{——} CH_2 \end{matrix} > C(CH_3) \cdot CO_2H$ *(S. 739)*. *B.* Durch Oxydation von rechtsdrehendem Santenolon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 509) mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung bei 90° (HÄMÄLÄINEN, *Skand. Arch. Physiol.* **27**, 219; *C.* **1912** II, 856). — F: 170—171°.

4. ***1.1-Dimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(2.4), Apofenchocamphersäure*** $C_9H_{14}O_4 = HO_2C \cdot HC < \begin{matrix} CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \\ | \\ CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H \end{matrix}$.

a) Niedrigerschmelzende Form, cis-Apofenchocamphersäure. *B.* Beim Erhitzen von Camphenilan (Ergw. Bd. V, S. 42) mit Salpetersäure (D: 1,075) auf 140—145° im Rohr (NAMETKIN, CHUCHRIKOWA, *Ж.* **47**, 429, 433; **49**, 426; *A.* **438**, 199). Man oxydiert β-Fenchocamphorol (Ergw. Bd. VI, S. 37) mit warmer alkalischer Kaliumpermanganat-Lösung (ROSCHIER, *Ann. Acad. Sci. Fenn.* [A] **10**, Nr. 1, S. 54; *C.* **1919** I, 728; KOMPPA, *A.* **429**, 188; vgl. a. K., R., *A.* **470**, 147). Durch Oxydation von dl-β-Fenchocamphoron (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 60) mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung bei 50—60° (N., CH., *Ж.* **47**, 433; *C.* **1916** I, 885; *A.* **438**, 199; K., R., *Ann. Acad. Sci. Fenn.* [A] **7**, Nr. 14, S. 8; *C.* **1917** I, 407; R., *Ann. Acad. Sci. Fenn.* [A] **10**, Nr. 1, S. 65; K., R., *A.* **470**, 145). — Monokline Krystalle (aus Wasser) (N., CH.). F: 144—145° (K., R.; R.), 144,5—145° (N., CH.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwer in Benzol, Chloroform und Ligroin, unlöslich in Petroläther (N., CH.; R.); 100 cm³ Wasser lösen bei 19° 0,72 g (N., CH.), bei 25° 0,84 g (R.). — Beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) und Eisessig im Einschlußrohr auf 180—200° entsteht trans-Apofenchocamphersäure (N., CH., *Ж.* **49**, 427; *A.* **438**, 200). Liefert bei 24-stdg. Einw. von Acetylchlorid bei Zimmertemperatur Apofenchocamphersäureanhydrid (Syst. No. 2476) (N., CH.). — **Zinksalz.** Krystallinisch. Leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in heißem Wasser (N., CH.; R.). — Über die Löslichkeit weiterer Salze vgl. N., CH.; R.

b) Höherschmelzende Form, trans-Apofenchocamphersäure. *B.* Man oxydiert 1.1-Dimethyl-4-acetyl-cyclopentan-carbonsäure-(2) (?) mit Hypobromit-Lösung (ROSCHIER, *Ann. Acad. Sci. Fenn.* [A] **10**, Nr. 1, S. 72; *C.* **1919** I, 730; KOMPPA, R., *A.* **470**, 151). Entsteht beim Erhitzen von cis-Apofenchocamphersäure mit Salzsäure (D: 1,19) und Eisessig

im Einschlußrohr auf 180—200° (NAMETKIN, CHUCHRIKOWA, Ж. **49**, 427; *A.* **438**, 200). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 147—148° (N., CH.; R; K., R.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, sehr wenig in Benzol und Ligroin (R.); 100 cm³ Wasser lösen bei 17° 0,81 g (N., CH.), bei 25° 1,47 g (R.). — Löslichkeit einiger Salze: R.

5. ***1.1-Dimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(2.5), Apocamphersäure, Camphopyrsäure*** $C_9H_{14}O_4 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH(CO_2H) \\ | \\ H_2C\cdot CH(CO_2H) \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)_2$. cis-Form *(S. 741)*. *B.* Beim Erhitzen von Isobornylan (Ergw. Bd. V, S. 53) mit Salpetersäure (D: 1,075) auf 130—135° (NAMETKIN, Ж. **47**, 1606; *A.* **440**, 67, 71).

6. ***1.1-Dimethyl-cyclobutan-carbonsäure-(2)-essigsäure-(4), Pinsäure*** $C_9H_{14}O_4 = \begin{matrix} HO_2C\cdot HC\cdot C(CH_3)_2 \\ | \quad | \\ H_2C\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO_2H \end{matrix}$

a) ***Rechtsdrehende Pinsäure*** $C_9H_{14}O_4 = (CH_3)_2C_4H_4(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 742)*. $[\alpha]_D$: +7,1° (in Aceton; p = 11,5) (GRIGNARD, Priv.-Mitt.); die Angabe $[\alpha]_D$: +70,10° in der Arbeit von BARBIER, GR. (*Bl.* [4] **7**, 556) beruht auf einem Druckfehler.

Dimethylester $C_{11}H_{18}O_4 = (CH_3)_2C_4H_4(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 743)*. Kp_9: 128° bis 130° (SEMMLER, MAYER, *B.* **44**, 3665). D^{20}: 1,0548. n_D^{20}: 1,4487. α_D^{20}: +9°.

Ein vermutlich rechtsdrehendes Präparat hatte die Verbrennungswärme 1440,1 kcal/Mol bei konstantem Vol. (ROTH, ÖSTLING, *B.* **46**, 311; Ö., Priv.-Mitt.).

b) ***Linksdrehende Pinsäure*** $C_9H_{14}O_4 = (CH_3)_2C_4H_4(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Neben viel inakt. Pinsäure bei der Oxydation von d-Pinonsäure mit Natriumhypochlorit (BARBIER, GRIGNARD, *Bl.* [4] **7**, 557). — Nadeln (aus Wasser). F: 135°.

c) ***Inakt. Pinsäure*** $C_9H_{14}O_4 = (CH_3)_2C_4H_4(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 743)*. *B.* Entsteht neben kleineren Mengen von linksdrehender Pinsäure bei Oxydation von d-Pinonsäure mit Natriumhypochlorit (BARBIER, GRIGNARD, *Bl.* [4] **7**, 557). — $D_4^{109,4}$: 1,0925; $n_\alpha^{109,4}$: 1,4458 (EYKMAN, *C.* **1911** II, 1029). — Bei der trocknen Destillation des Calciumsalzes (BONSDORFF, *B.* **44**, 3208) oder des Bleisalzes (ÖSTLING, *C.* **1921** III, 106) entsteht ein Keton $C_8H_{12}O$ (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 52, Nr. 17).

Dimethylester $C_{11}H_{18}O_4 = (CH_3)_2C_4H_4(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. $Kp_{17,5}$: 134—138° (SEMMLER, MAYER, *B.* **44**, 3665). D^{20}: 1,053. n_D^{20}: 1,4490.

7. ***1-Isopropyl-cyclopropan-carbonsäure-(2)-essigsäure-(1), a-Tanacetogendicarbonsäure, a-Thujadicarbonsäure,*** „Tanacetondicarbonsäure" $C_9H_{14}O_4 = \begin{matrix} HO_2C\cdot HC \\ | \\ H_2C \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} CH_2\cdot CO_2H \\ CH(CH_3)_2 \end{matrix}$ *(S. 743)*. F: 141—142° (THOMSON, *Soc.* **97**, 1511). $[\alpha]_D^{15}$: +171,5° (in Chloroform; p = 2,9), +105,1° (in Äther; p = 5,0); $[\alpha]_D^{15}$: +104,0° (in Methanol; p = 4,7); $[\alpha]_D^{15}$: +133,2° (in Eisessig; p = 4,9), +135,1° (in Wasser; p = 0,7) (TH.). — Wird beim Kochen mit 20%iger Salzsäure oder 10%iger Natronlauge nicht verändert (WALLACH, *A.* **388**, 50; TH., *Soc.* **97**, 1513). — Saures Ammoniumsalz. $[\alpha]_D^{17}$: +15,2° (in Wasser; p = 0,8) (TH.). — Neutrales Ammoniumsalz. $[\alpha]_D^{15}$: —5,3° (in Wasser; p = 3,8); $[\alpha]_D$: —7,1° (in Wasser; p = 1,9) (TH.).

Dimethylester $C_{11}H_{18}O_4 = (CH_3)_2CH\cdot C_3H_3(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. Kp_{12}: 126—127° (ÖSTLING, *Soc.* **101**, 471); Kp_{12}: 126—127° (THOMSON, *Soc.* **97**, 1513); $Kp_{15,5}$: 129—130° (SEMMLER, MAYER, *B.* **44**, 2012); Kp: 241—242° (Ö.), 244—247° (TH.). $D_4^{15,9}$: 1,0535 (Ö.); D_{15}^{20}: 1,0535 (TH.); D_{20}^{20}: 1,0525 (S., M.). Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1451,4 kcal/Mol (ROTH, Ö., *B.* **46**, 311). $n_\alpha^{15,4}$: 1,4496; $n_\beta^{15,4}$: 1,4522; $n_\beta^{15,8}$: 1,4581; $n_\gamma^{15,8}$: 1,4632 (Ö.); n_D: 1,4506 (TH.), 1,4510 (S., M.). α_D: +148° (unverdünnt) (S., M.); $[\alpha]_D^{15}$: +142,5° (unverdünnt); $[\alpha]_D^{20}$: +142,1° (in Äther; p = 4,7), +139,2° (in Äther; p = 10,9) (TH.). — Bei Einw. von Natrium in Äther in Gegenwart von etwas Feuchtigkeit oder Alkohol oder bei Einw. einer methylalkoholischen Natriummethylat-Lösung entsteht das Natriumderivat eines Isopropyl-cyclopentenon-carbonsäuremethylesters (Syst. No. 1285) (TH., *Soc.* **97**, 1507, 1515; WALLACH, *A.* **388**, 52; vgl. TOIVONEN, *C.* **1928** II, 38).

Diäthylester $C_{13}H_{22}O_4 = (CH_3)_2CH\cdot C_3H_3(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{12-13}: 138° bis 140° (THOMSON, *Soc.* **97**, 1514). D_{15}^{15}: 1,019. $[\alpha]_D^{15}$: +114,1° (unverdünnt); $[\alpha]_D^{15}$: +115,9° (in Äther; p = 5,1), +106° (in Äther; p = 10,1). — Verhält sich bei Einw. von Natrium wie der Dimethylester.

Dipropylester $C_{15}H_{26}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot C_2H_2(CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. Kp_{11-13}: 157—160° (THOMSON, *Soc.* **97**, 1514). D_{15}^{15}: 0,9973; D_{15}^{15}: 0,9969. $[\alpha]_D^{15}$: +84,7° (unverdünnt); $[\alpha]_D^{15}$: +85,2° (in Äther; p = 6,8).

Diisobutylester $C_{17}H_{30}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot C_2H_2[CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Kp_{12-14}: 174—176° (THOMSON, *Soc.* **97**, 1514). D_{15}^{15}: 0,9908. $[\alpha]_D^{15}$: +77,62° (unverdünnt), +71,6° (in Äther; p = 5,6), +73,0° (in Äther; p = 13,7).

Diisoamylester $C_{19}H_{34}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot C_2H_2(CO_2 \cdot C_5H_{11}) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$. Kp_{10-12}: 187° bis 190° (THOMSON, *Soc.* **97**, 1514). D_{15}^{15}: 0,9924.

Monobenzylester $C_{16}H_{20}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot C_2H_2(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ oder $(CH_3)_2CH \cdot C_2H_2(CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Kp_{12-14}: 215—220° (THOMSON, *Soc.* **97**, 1515). $[\alpha]_D^{17}$: +34,7° (in Äther; p = 4,6).

Monoamid $C_9H_{15}O_3N = (CH_3)_2CH \cdot C_2H_2(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ oder $(CH_3)_2CH \cdot C_2H_2(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man sättigt eine alkoh. Lösung von α-Tanacetogendicarbonsäureanhydrid (Syst. No. 2476) mit Ammoniak (THOMSON, *Soc.* **97**, 1512). — Krystalle (aus verd. Ammoniak mit Salzsäure gefällt). F: 149—150°. $[\alpha]_D^{15}$: +54,5° (in Methanol; p = 3,8). Schwer löslich in Äther, Chloroform und Wasser; leicht löslich in Alkalien. — $NH_4C_9H_{14}O_3N$. Wurde nicht ganz rein erhalten. Krystalle (aus Alkohol). $[\alpha]_D^{17}$: −17,6° (in Wasser; p = 1,7); $[\alpha]_D^{15}$: +9,2° (in Methanol; p = 4,7).

8. ***Dicarbonsäure*** $C_9H_{14}O_4 = C_7H_{12}(CO_2H)_2$. *B.* Aus dem Keton $C_9H_{14}O$ (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 61, Nr. 32) durch Oxydation mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung (ROSCHIER, *C.* **1919** I, 730; KOMPPA, R., *A.* **470**, 152). — Fadenförmige Gebilde (aus Wasser). F: 117—118°.

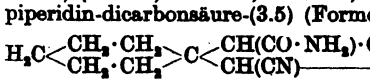
9. ***Caryophyllensäure*** $C_9H_{14}O_4 = C_7H_{12}(CO_2H)_2$ [1]. *B.* Entsteht neben anderen Produkten bei der Oxydation der Oxocarbonsäure $C_{11}H_{18}O_3$ (aus Caryophyllenozonid) (Syst. No. 1284), der Dioxocarbonsäure $C_{14}H_{22}O_4$ (aus Caryophyllenozonid) (Syst. No. 1309), des Diketons $C_{13}H_{20}O_2$ (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 321, Nr. 3) und der Trioxo-Verbindung $C_{14}H_{22}O_3$ (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 472) mit Salpetersäure oder mit alkal. Bromlösung (SEMMLER, MAYER, *B.* **44**, 3663, 3669, 3675, 3677). — Sirup. Kp_9: 215—218° (korr.); Kp_{13}: 222—225° (korr.). Löslich in Wasser. — Ist beständig gegen konz. Salpetersäure und gegen Chromsäure. Beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat entsteht ein Anhydrid $C_9H_{12}O_3$ (Kp_{10}: 152° bis 158°; D^{20}: 1,140; n_D^{20}: 1,476; α_D^{20}: −28°).

Dimethylester $C_{11}H_{18}O_4 = C_7H_{12}(CO_2 \cdot CH_3)_2$. Kp_{11}: 127—131° (SEMMLER, MAYER, *B.* **44**, 3665). D^{20}: 1,046. n_D^{20}: 1,446. α_D^{20}: +44°.

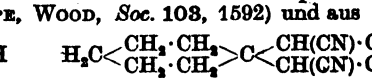
10. ***Dicarbonsäure*** $C_9H_{14}O_4 = C_7H_{12}(CO_2H)_2$. *B.* Man behandelt das durch Einw. von Natrium auf α-Tanacetogendicarbonsäuredimethylester in feuchtem Äther gewonnene Natriumderivat des Isopropyl-cyclopentenon-carbonsäuremethylesters (Syst. No. 1285) mit Wasserdampf (THOMSON, *Soc.* **97**, 1508, 1515; vgl. WALLACH, *A.* **388**, 52). — Krystalle (aus Wasser). F: 150—151° (TH.). — $Ag_2C_9H_{12}O_4$ (TH.).

6. Dicarbonsäuren $C_{10}H_{16}O_4$.

1. ***Cyclohexan-diessigsäure-(1.1)*** $C_{10}H_{16}O_4 = H_2C<\begin{matrix}CH_2 \cdot CH_2\\CH_2 \cdot CH_2\end{matrix}>C(CH_2 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Aus dem Amidnitril der 6-Oxo-2-imino-4.4-pentamethylen-piperidin-dicarbonsäure-(3.5) (Formel I) (THOLE, THORPE, *Soc.* **99**, 445), aus dem Dinitril der 2.6-Dioxo-4.4-pentamethylen-piperidin-dicarbonsäure-(3.5) (Formel II) (THORPE, WOOD, *Soc.* **103**, 1592) und aus der Ver-

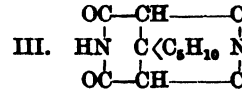


I.

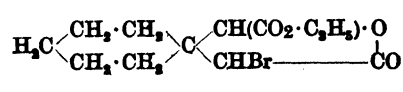


II.

bindung der Formel III (Syst. No. 3630) (THOLE, THORPE, *Soc.* **99**, 448) durch Hydrolyse mit starker Schwefelsäure. — Prismen (aus Äther). F: 181°; schwer löslich in Benzol und heißem



III.



IV.

Wasser (THOLE, THORPE, *Soc.* **99**, 445). — Geht bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck oder beim Kochen mit Acetylchlorid oder Acetanhydrid in das Anhydrid (Syst.

[1]) Wurde nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] von RUZICKA, BARDHAN, WIND (*Helv.* **14**, 423) als Gemisch erkannt.

No. 2476) über (THOLE, THORPE, *Soc.* **99**, 445). Liefert beim Erwärmen mit Brom und Phosphorpentabromid auf dem Wasserbad und Behandeln des Reaktionsproduktes mit absol. Alkohol 4-Brom-5-oxo-3.3-pentamethylen-tetrahydrofuran-carbonsäure-(2)-äthylester (Formel IV S. 321), einen neutralen bromierten Ester, der bei der Destillation unter vermindertem Druck vollständig, beim Kochen mit Pyridin teilweise in die Verbindung IV übergeht, und einen sauren bromierten Ester, der beim Kochen mit Sodalösung 5-Oxo-3.3-pentamethylen-tetrahydrofuran-carbonsäure-(2), beim Erhitzen mit konz. Kalilauge cis- und trans-1.1-Pentamethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3) liefert (BEESLEY, INGOLD, THORPE, *Soc.* **107**, 1093). Umsetzung des neutralen bromierten Esters mit Natrium-malonester: I., THORPE, *Soc.* **115**, 330, 357, 377. — $Ag_2C_{10}H_{14}O_4$. Krystallinischer Niederschlag (THOLE, THORPE, *Soc.* **99**, 446).

Diäthylester $C_{14}H_{24}O_4 = C_6H_{10}(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Kp_{752}: 288° (THOLE, THORPE, *Soc.* **99**, 446). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol geringe Mengen einer Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$ (Blättchen aus Benzol; F: 123°; Kp_{21}: 195—200°) (KENNER, *Soc.* **105**, 2697).

2. ***1.2-Dimethyl-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.2), 1.2-Dimethyl-hexahydrophthalsäure, Desoxycantharidinsäure*** $C_{10}H_{16}O_4 = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot CO_2H \\ | \\ H_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot CO_2H \end{matrix}$

B. Durch Reduktion von 3.6-Dibrom-1.2-dimethyl-hexahydrophthalsäureanhydrid (Syst. No. 2476) mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure in Eisessig (RUDOLPH, *Ar.* **254**, 445). Neben linksdrehender Dihydrocantharsäure bei energischer Hydrierung von rechtsdrehender Cantharsäure (Syst. No. 2619) in Gegenwart von Palladiumkohle in alkal. Lösung (GADAMER, *Ar.* **255**, 301). — Campherähnlich riechende Krystalle (aus Äther oder verd. Alkohol). Enthält ca. 10% Anhydrid (R., *Ar.* **254**, 448). Schmilzt bei 160—165° zu einer trüben Flüssigkeit; kaum löslich in Wasser, leicht in Eisessig, Alkohol und Äther (R.). — Ziemlich beständig gegen alkal. $KMnO_4$-Lösung (R.). Geht beim Kochen mit Wasser teilweise in das Anhydrid (Desoxycantharidin, Syst. No. 2476) über (R.). — $Ag_2C_{10}H_{14}O_4 + H_2O$ (R., *Ar.* **254**, 447). — $BaC_{10}H_{14}O_4 + H_2O$. Schwer löslich (R., *Ar.* **254**, 448).

3.6-Dibrom-1.2-dimethyl-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.2)-monomethylester, 3.6-Dibrom-1.2-dimethyl-hexahydrophthalsäure-monomethylester $C_{11}H_{16}O_4Br_2 = \begin{matrix} H_2C \cdot CHBr \cdot C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3 \\ | \\ H_2C \cdot CHBr \cdot C(CH_3) \cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Aus 3.6-Dibrom-1.2-dimethyl-hexahydrophthalsäureanhydrid (Syst. No. 2476) durch Einw. von mit Bromwasserstoff gesättigtem Methanol (RUDOLPH, *Ar.* **254**, 451). — F: 120—122°. Unbeständig.

3. ***α-Cyclopentyl-propan-αγ-dicarbonsäure, α-Cyclopentyl-glutarsäure*** $C_{10}H_{16}O_4 = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot CH_2 \end{matrix} \!\!>\!\! CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 1-Cyclopentyl-cyclopentanon-(2) mit konz. Salpetersäure oder mit verd. $KMnO_4$-Lösung (GODCHOT, TABOURY, *C. r.* **153**, 1011; *A. ch.* [8] **26**, 53; vgl. dagegen WALLACH, *A.* **389**, 180 Anm. 2). — Ölig. — $CuC_{10}H_{14}O_4$. Krystalle (G., T.).

4. ***Cyclopentan-carbonsäure-(1)-[α-isobuttersäure]-(3), Camphencamphersäure, Camphensäure*** $C_{10}H_{16}O_4 = \begin{matrix} HO_2C \cdot HC \cdot CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot CH_2 \end{matrix} \!\!>\!\! CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$

(S. 764). Zur Konstitution vgl. LIPP, *B.* **47**, 875; vgl. a. ASCHAN, *A.* **375**, 336; HINTIKKA, *B.* **47**, 512. Zur Bezeichnung „Camphensäure" vgl. A., *A.* **375**, 336 Anm. 1. — Außer den drei im *Hptw.* beschriebenen Formen, die als „cis-Camphensäuren" bezeichnet werden, ist eine vierte, opt.-inakt. Form (S. 323) bekannt geworden, die als „trans-Camphensäure" angesehen wird (A., *A.* **388**, 52; vgl. GROSSE, Dissertation [Göttingen 1910], S. 33).

a) ***Linksdrehende Camphencamphersäure, „l-cis-Camphensäure"*** $C_{10}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot C_5H_8 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ *(S. 765).* *B.* Durch Oxydation von l-Camphen ($[\alpha]_D$: −90,3°) mit alkal. $KMnO_4$-Lösung (ASCHAN, *A.* **375**, 355; **388**, 48). — Blättchen (aus sehr verd. Alkohol). F: 143,5—144°. $[\alpha]_D^{20}$: −1,88° (in Alkohol; p = 20). Bei 21° enthalten 100 g wäßr. Lösung 0,24 g (A., *A.* **375**, 357). — Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid und Destillieren des Reaktionsproduktes unter gewöhnlichem Druck linksdrehende Camphenonsäure (Syst. No. 1285) (A., *A.* **410**, 255).

Diamid $C_{10}H_{18}O_2N_2 = H_2N \cdot CO \cdot C_5H_8 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 765).* Prismen. F: 199° bis 201° (ASCHAN, *A.* **375**, 356).

b) ***Rechtsdrehende Camphencamphersäure, „d-cis-Camphensäure"*** $C_{10}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot C_5H_8 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ *(S. 765).* *B.* Durch Oxydation von d-Camphen

($[\alpha]_D$: +59,27°) mit alkal. $KMnO_4$-Lösung (ASCHAN, *A.* **375**, 356; **383**, 48, 49). Aus rechtsdrehender Camphenonsäure (Syst. No. 1285) beim Schmelzen mit Ätzkali (A., *A.* **410**, 254). — Blätter. F: 143,5—144°. $[\alpha]_D$: +1,87° (in Alkohol; p = 21,2). Bei 21° enthalten 100 g wäßr. Lösung 0,24 g (A., *A.* **375**, 57). — Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid und Destillieren des Reaktionsproduktes unter gewöhnlichem Druck rechtsdrehende Camphenonsäure (A., *A.* **410**, 252).

c) ***Inaktive Camphencamphersäure vom Schmelzpunkt 136°, „dl-cis-Camphensäure", gewöhnliche Camphencamphersäure*** $C_{10}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot C_5H_8 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ *(S. 765)*. *B.* Aus gleichen Teilen der beiden aktiven Camphencamphersäuren in siedendem Wasser (ASCHAN, *A.* **375**, 357). Neben anderen Verbindungen bei der Oxydation von inakt. Camphen mit alkal. $KMnO_4$-Lösung (A., *A.* **375**, 352; **383**, 45, 48). Neben Camphenilon bei der Oxydation von ω-Oxymethyl-camphen mit $KMnO_4$ in ätzalkalischer Lösung (LANGLOIS, *A. ch.* [9] **12**, 298). Durch Oxydation von Carbocamphenilonon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 324) mit Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung auf dem Wasserbad (HINTIKKA, *B.* **47**, 513). Neben der bei 122—123° schmelzenden inakt. Camphencamphersäure bei der Reduktion von 1-Brom-cyclopentan-carbonsäure-(1)-[α-isobuttersäure]-(3) mit Zink und Chlorwasserstoff in Eisessig (A., *A.* **383**, 63). Aus Cyclopenten-(2 oder 3)-carbonsäure-(1)-[α-isobuttersäure]-(3) und Wasserstoff bei Gegenwart von Platinschwarz in Äther (LIPP, *B.* **47**, 875). Beim Schmelzen von Camphenilsäure (Syst. No. 1054) mit Kali (A., *B.* **47**, 1122). Aus inakt. Camphenonsäure (Syst. No. 1285) durch Erhitzen mit starker Kalilauge (H., *C.* **1919** I, 840), durch Kochen mit Natriummethylat-Lösung oder Natriumäthylat-Lösung (H., *C.* **1919** I, 840) oder durch Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung auf 180—200° (A., *A.* **410**, 248).

Körnige Krystalle. F: 135° (LANGLOIS, *A. ch.* [9] **12**, 298), 135,5—136,5° (ASCHAN, *A.* **375**, 352, 357), 136° (HINTIKKA, *B.* **47**, 513), 135—137° (korr.) (LIPP, *B.* **47**, 875). 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 21° 0,22 g (A., *A.* **375**, 357). Fast unlöslich in kaltem Wasser, Ligroin und CS_2, leichter in warmem Benzol, leicht in heißem Wasser, in Alkohol und Chloroform (LIPP). — Geht bei der Destillation unter vermindertem Druck oder beim Erhitzen mit Eisessig und konz. Salzsäure auf 180° teilweise in die inakt. Camphencamphersäure vom Schmelzpunkt 122—123° über (A., *A.* **383**, 60, 65; vgl. *A.* **375**, 358). Gibt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck 3-Isopropyliden-cyclopentan-carbonsäure-(1) (?) und inakt. Camphenonsäure (Syst. No. 1285) (A., *A.* **383**, 65; vgl. H., *C.* **1919** I, 839); inakt. Camphenonsäure entsteht auch beim Kochen von inakt. Camphencamphersäure mit Acetanhydrid und Destillieren des Reaktionsproduktes unter gewöhnlichem Druck (A., *A.* **410**, 246). Gibt beim Erwärmen mit 2 Mol Phosphorpentachlorid und etwas mehr als 1 Mol Brom auf dem Wasserbad und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Ameisensäure 1-Brom-cyclopentan-carbonsäure-(1)-[α-isobuttersäure]-(3) und eine bei 172—180° schmelzende bromhaltige Säure (A., *A.* **375**, 363). Durch trockne Destillation des Bleisalzes, des Eisensalzes und des Uranylsalzes erhält man neben anderen Produkten Camphenilon (KOMPPA, HINTIKKA, *B.* **47**, 934 Anm., 1551; H., *C.* **1919** I, 840). — $CuC_{10}H_{14}O_4 + {}^1/_2H_2O$. Blaues Pulver (A., *A.* **375**, 353). Fast unlöslich in Wasser. — $CaC_{10}H_{14}O_4 + {}^1/_2H_2O$. Etwas hygroskopisches Krystallpulver (A.). In kaltem Wasser leichter löslich als in heißem. — $BaC_{10}H_{14}O_4 + 1{}^1/_2H_2O$ (A.).

S. 765, Zeile 15 v. o. statt „A. 340, 148" lies „A. 340, 48".

Diäthylester $C_{14}H_{24}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_5H_8 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Kp_5: 141—142°; D_4^{20}: 1,0221; n_D: 1,4537 (ASCHAN, *A.* **375**, 353).

Dichlorid $C_{10}H_{14}O_2Cl_2 = ClOC \cdot C_5H_8 \cdot C(CH_3)_2 \cdot COCl$. Kp_{11}: 150—152° (LIPP, *B.* **47**, 875). Geht bei der Destillation teilweise in das Dichlorid der bei 122—123° schmelzenden inakt. Camphencamphersäure über (ASCHAN, HAVULINNA, *C.* **1918** II, 954; O. ASCHAN, Naphtenverbindungen, Terpene und Campherarten [Berlin-Leipzig 1929], S. 59).

Diamid $C_{10}H_{18}O_2N_2 = H_2N \cdot CO \cdot C_5H_8 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 765)*. Blättchen (aus Wasser oder Eisessig). F: 225—226° (korr.) (LIPP, *B.* **47**, 875), 225° (ASCHAN, *A.* **383**, 55, 62), 224—225° (HINTIKKA, *B.* **47**, 513).

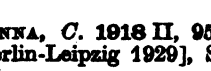
d) ***Inakt. Camphencamphersäure vom Schmelzpunkt 122—123°, „dl-trans-Camphensäure"*** $C_{10}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot C_5H_8 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus der bei 135—136° schmelzenden inakt. Camphencamphersäure beim Erhitzen mit Eisessig und konz. Salzsäure auf 180° (ASCHAN, *A.* **383**, 60) und bei der Destillation unter vermindertem Druck (A., *A.* **383**, 65). Neben der bei 135—136° schmelzenden inakt. Camphencamphersäure bei der Reduktion von 1-Brom-cyclopentan-carbonsäure-(1)-[α-isobuttersäure]-(3) mit Zink und Chlorwasserstoff in Eisessig (A., *A.* **383**, 63). — Prismen (aus Essigsäure). F: 122—123°. Bei 19,5° enthalten 100 g wäßr. Lösung 0,32 g.

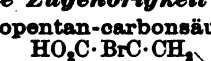
Dichlorid $C_{10}H_{14}O_2Cl_2 = ClOC \cdot C_5H_8 \cdot C(CH_3)_2 \cdot COCl$. Geht bei der Destillation teilweise in das Dichlorid der inakt. Camphencamphersäure vom Schmelzpunkt 135—136° über

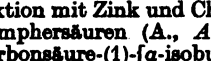
(ASCHAN, HAVULINNA, *C.* 1918 II, 954; O. ASCHAN, Naphtenverbindungen, Terpene und Camphorarten [Berlin-Leipzig 1929], S. 59).

Diamid $C_{10}H_{18}O_2N_2 = H_2N\cdot CO\cdot C_5H_8\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot NH_2$. Blätter (aus Eisessig). F: 231° bis 232° (ASCHAN, *A.* 383, 62).

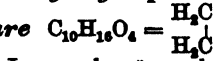
e) ***Derivat einer Camphencamphersäure*** $C_{10}H_{16}O_4 = HO_2C\cdot C_5H_8\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$, ***dessen sterische Zugehörigkeit ungewiß ist.***

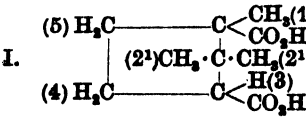
1-Brom-cyclopentan-carbonsäure-(1)-[α-isobuttersäure]-(3), α-Brom-camphensäure $C_{10}H_{15}O_4Br$ =  . *B.* Durch Erwärmen der inakt. Camphencamphersäure vom Schmelzpunkt 135—136° mit 2 Mol Phosphorpentachlorid und etwas mehr als 1 Mol Brom und Behandeln des Reaktionsproduktes mit 95%iger Ameisensäure bei Zimmertemperatur (ASCHAN, *A.* 375, 363). — Blätter (aus Ameisensäure). F: 190°. — Gibt bei der Reduktion mit Zink und Chlorwasserstoff in Eisessig etwa gleiche Teile der beiden inakt. Camphencamphersäuren (A., *A.* 383, 63). Liefert beim Erwärmen mit Sodalösung Cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1)-[α-isobuttersäure]-(3) und Cyclopentanol-(1)-carbonsäure-(1)-[α-isobuttersäure]-(3) (A., *A.* 375, 365, 367).

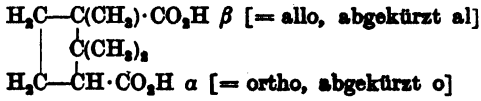
5. ***2-Methyl-cyclopentan-diessigsäure-(1.1)*** $C_{10}H_{16}O_4$ =  . *B.* Durch Verseifung von 2-Methyl-cyclopentan-bis-cyanessigsäure-(1.1)-imid (Syst. No. 3369) mit 60%iger Schwefelsäure (KON, THORPE, *Soc.* 115, 697). — Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 112°.

6. ***1.1-Dimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2)-essigsäure-(5), Homoapocamphersäure, Pinophansäure*** $C_{10}H_{16}O_4$ =  *(S. 765)*. Zur Konstitution vgl. KOMPPA, *B.* 44, 1536. — *B.* Durch Verseifung des Mononitrils (s. u.) mit siedender konzentrierter Salzsäure (K., *B.* 44, 1540). — Tafeln (aus Wasser). F: 203—204°. — Bei der trocknen Destillation des Bleisalzes im CO_2-Strom entsteht dl-α-Fenchocamphoron (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 60) (K., *B.* 47, 934). — $CaC_{10}H_{14}O_4 + 5H_2O$ (K., *B.* 44, 1541).

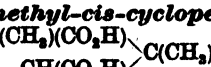
1.1-Dimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2)-essigsäurenitril-(5) („Cyanapocampholsäure") $C_{10}H_{15}O_2N = (CH_3)_2C_5H_6(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Durch Erhitzen von Apocampholid (Syst. No. 2460) mit Kaliumcyanid auf 210—215° (KOMPPA, *B.* 44, 1540). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 141,5—142° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser und Petroläther.

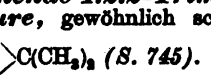
7. ***1.2.2-Trimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3), Camphersäure und Isocamphersäure*** $C_{10}H_{16}O_4$ =  . Die Bezifferung der von Camphersäure und Isocamphersäure abgeleiteten Namen erfolgt nach Schema I, die Bezeichnung der isomeren funktionellen Derivate nach Schema II. NOYES (vgl. BREDT, *J. pr.* [2]

I. 

II. 

84, 788 Anm. 2) schlägt vor, die beiden Carboxyle durch die Bezeichnungen sek. (= α) und tert. (= β) zu unterscheiden.

a) ***1.2.2-Trimethyl-cis-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3), Camphersäure*** $C_{10}H_{16}O_4$ =  .

α) ***Rechtsdrehende 1.2.2-Trimethyl-cis-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3), d-Camphersäure***, gewöhnlich schlechthin ***Camphersäure*** genannt, $C_{10}H_{16}O_4$ =  *(S. 745)*. *B.* Durch Oxydation von l-Bornylen in Benzol mit 1%iger wäßr. $KMnO_4$-Lösung (BREDT, *A.* 366, 54; TSCHUGAJEW, BUDRICK, *A.* 388, 291; BR., PERKIN, *Soc.* 103, 2224; *J. pr.* [2] 89, 256). Aus l-Epicampher beim Erhitzen mit Salpetersäure

(D: 1,27) auf 115° im Einschlußrohr (Br., Hilbing, *Ch. Z.* **35**, 765; Br., P., *Soc.* **103**, 2208; *J. pr.* [2] **89**, 238). Aus [d-Campher]-chinon beim Erwärmen mit einer Lösung von Natriumperoxyd (Marsh, *Soc.* **97**, 2411). Neben l-Isocamphersäure bei der Zersetzung von destilliertem l-Isocamphersäuredichlorid mit Wasser (Aschan, Havulinna, *C.* **1918 II**, 954; O. Aschan, Naphtenverbindungen, Terpene und Campherarten [Berlin-Leipzig 1929], S. 59).

S. 745, Z. 4 v. u. statt „180" lies „150".

Brechungsindices der Krystalle: Bolland, *M.* **31**, 407. Magnetische Susceptibilität: Gray, Birse, *Soc.* **105**, 2716. In 100 g gesättigter wäßriger Lösung sind bei 13,5° 0,62 g, bei 19° 0,71 g Camphersäure enthalten (Jungfleisch, Landrieu, *A. ch.* [9] **2**, 18). 100 g 95%ige Ameisensäure lösen bei 18,5° 8,7 g (Aschan, *Ch. Z.* **37**, 1117). Zustandsdiagramme der Systeme aus Camphersäure, Wasser und Hydroxyden der Alkalien und Erdalkalien: Ju., L., *C. r.* **157**, 828; **158**, 447; *A. ch.* [9] **2**, 5, 333. Camphersäure läßt sich aus wäßr. Lösungen der sauren Salze durch Äther teilweise extrahieren (Thoms, Sabalitschka, *B.* **50**, 1233; vgl. Dieckmann, Hardt, *B.* **52**, 1134). $[\alpha]_{\mathrm{D}}^{\mathrm{n}}$: +48,0° (in Alkohol; c = 5), +47,7° (in Alkohol; c = 2,5) (Hilditch, *Soc.* **99**, 228), +48,7° (in Alkohol; c = 5) (H., *Soc.* **101**, 198); $[\alpha]_{\mathrm{D}}$: +48,1° (in Methanol; c = 10,4) (Tschugajew, Budrick, *A.* **388**, 291); Rotationsdispersion in Methanol: Tsch., B. Einfluß von Aminen auf das Drehungsvermögen alkoh. Lösungen: H., *Soc.* **99**, 228; Minguin, *A. ch.* [8] **25**, 155. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 0—65°: Wightman, Jones, *Am.* **46**, 102; **48**, 349; bei 18° und 25°: Wilsdon, Sidgwick, *Soc.* **107**, 679; in absol. Alkohol bei 15°, 25° und 35°: Lloyd, Wiesel, Jones, *Am. Soc.* **38**, 127. Konduktometrische Titration mit Natronlauge: Thoms, Zehrfeld, *B.* **50**, 1225. Elektrolytische Dissoziationskonstante k_1 der 1. Stufe in Wasser bei 25°: $1{,}98\times10^{-5}$ (Wils., S.), 2,4—$2{,}7\times10^{-5}$ (Wigh., J.). Dissoziationskonstante k_2 der 2. Stufe bei 25° (durch Verteilung bestimmt): $1{,}4\times10^{-6}$ (Chandler, *Am. Soc.* **30**, 707)[1]), $1{,}3\times10^{-6}$ (Dieckmann, Hardt, *B.* **52**, 1137). — Zur Umwandlung von Camphersäure in l-Isocamphersäure durch Erhitzen mit Eisessig und konz. Salzsäure (Aschan, *B.* **27**, 2005; *A.* **316**, 221) vgl. Noyes, Knight, *Am. Soc.* **32**, 1670; N., Littleton, *Am. Soc.* **35**, 77; N., Nickell, *Am. Soc.* **36**, 122; N., Skinner, *Am. Soc.* **39**, 2698. Bei der trocknen Destillation von camphersaurem Calcium und Destillation des Reaktionsproduktes mit Wasserdampf entstehen Campherphoron und geringe Mengen Pulegenon, 1-Methyl-cyclopentanon-(2) und Aceton (Kishner, *Ж.* **44**, 850; *C.* **1912 II**, 1925).

Salze der d-Camphersäure (Camphorate).

$NH_4C_{10}H_{15}O_4+2C_{10}H_{16}O_4+3H_2O$. Prismen (Jungfleisch, Landrieu, *A. ch.* [9] **2**, 54; vgl. *C. r.* **158**, 446). Wird durch Wasser zersetzt. — $NH_4C_{10}H_{15}O_4+H_2O$. Nadeln (J., L., *A. ch.* [9] **2**, 53; vgl. *C. r.* **158**, 446). Läßt sich aus Wasser nicht unverändert umkrystallisieren (J., L.); die wäßr. Lösung gibt an Äther Camphersäure ab (Thoms, Sabalitschka, *B.* **50**, 1233). — $(NH_4)_2C_{10}H_{14}O_4+2H_2O$. Nadeln (J., L., *A. ch.* [9] **2**, 52; vgl. *C. r.* **158**, 446). Gibt an der Luft Ammoniak ab. — $LiC_{10}H_{15}O_4+3C_{10}H_{16}O_4$. Nadeln (J., L., *A. ch.* [9] **2**, 47; vgl. *C. r.* **158**, 446). Wird durch Wasser zersetzt. — $LiC_{10}H_{15}O_4+C_{10}H_{16}O_4$. Flache Nadeln (J., L., *A. ch.* [9] **2**, 46; vgl. *C. r.* **158**, 446). Wird durch Wasser zersetzt. — $LiC_{10}H_{15}O_4$. Nadeln (J., L., *A. ch.* [9] **2**, 44; vgl. *C. r.* **158**, 446). Wird durch Wasser zersetzt (J., L.); die wäßr. Lösung gibt an Äther Camphersäure ab (Th., S., *B.* **50**, 1233). — $Li_2C_{10}H_{14}O_4+6H_2O$. Nadeln (J., L., *A. ch.* [9] **2**, 43; vgl. *C. r.* **158**, 446). Wird bei 100° wasserfrei. Bei 14—15° lösen 100 Tle. Wasser 69 Tle. wasserfreies Salz. Zustandsdiagramm des Systems Camphersäure — neutrales Lithiumcamphorat — Wasser bei 16—17°: J., L. — $NaC_{10}H_{15}O_4+2C_{10}H_{16}O_4+2H_2O$. Monokline Krystalle (J., L., *A. ch.* [9] **2**, 13; vgl. *C. r.* **158**, 445). Wird bei 70° wasserfrei. Wird durch Wasser zersetzt; Krystalle geben an Äther fast nichts ab, aus der wäßr. Lösung zieht Äther Camphersäure aus. — $NaC_{10}H_{15}O_4$. Feine Nadeln (J., L., *A. ch.* [9] **2**, 11; vgl. *C. r.* **158**, 445). Wird durch Wasser zersetzt (J., L.); die wäßr. Lösung gibt an Äther Camphersäure ab (Th., Zehrfeld, *B.* **50**, 1223; Th., S., *B.* **50**, 1233). — $Na_2C_{10}H_{14}O_4+3H_2O$. Etwas hygroskopische Nadeln (J., L., *A. ch.* [9] **2**, 10; vgl. *C. r.* **158**, 445). Wird bei 100° wasserfrei (J., L.). Bei 13—14° enthalten 100 g gesättigte wäßrige Lösung ca. 50 g wasserfreies Salz (J., L.). Zustandsdiagramm des Systems mit Camphersäure und Wasser bei 13—23°: J., L. Absorptionsspektrum einer wäßr. Lösung: Scheiber, Knothe, *B.* **45**, 2256. — $KC_{10}H_{15}O_4+3C_{10}H_{16}O_4$. Krystalle (J., L., *C. r.* **157**, 827; *A. ch.* [9] **2**, 35). Wird durch Wasser zersetzt. — $KC_{10}H_{15}O_4+C_{10}H_{16}O_4$. Nadeln (J., L., *C. r.* **157**, 827; *A. ch.* [9] **2**, 34). Wird durch Wasser zersetzt. — $KC_{10}H_{15}O_4$. Flache Nadeln (J., L., *C. r.* **157**, 826; *A. ch.* [9] **2**, 31). Wird durch Wasser zersetzt. — $KC_{10}H_{15}O_4+H_2O$. Flache Nadeln (J., L., *C. r.* **157**, 826; *A. ch.* [9] **2**, 31). Wird bei 70° wasserfrei (J., L.). Wird durch

[1]) Der Chandlerschen Berechnung ist im Original irrtümlich $k_1 = 2{,}29\times10^{-4}$ statt $2{,}29\times10^{-5}$ zugrunde gelegt. Dementsprechend ist auch der im *Hptw.* angegebene Wert $k_2 = 1{,}4\times10^{-5}$ zu streichen.

Wasser zersetzt (J., L.). Die wäßr. Lösungen der sauren Kaliumsalze geben an Äther Camphersäure ab (Th., S., *B.* 50, 1233; Sabalitschka, *B.* 52, 582). Dialyse der wäßr. Lösung: S., *B.* 52, 581. — $K_2C_{10}H_{14}O_4 + 5H_2O$. Hygroskopische Nadeln (J., L., *A. ch.* [9] 2, 29). Brechungsindices der Krystalle: Bolland, *M.* 31, 393. Bei 13—14° enthalten 100 g gesättigte wäßrige Lösung ca. 66 g wasserfreies Salz; in heißem Wasser ist das Salz etwas schwerer löslich (J., L.). Zustandsdiagramm des Systems mit Camphersäure und Wasser bei 14—17°: J., L. — $CuC_{10}H_{14}O_4$. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln (Gates, *J. phys. Chem.* 15, 101).

$MgC_{10}H_{14}O_4 + 5H_2O$. Opakes Krystallpulver (aus heißem Wasser) (Jungfleisch, Landrieu, *C. r.* 158, 449; *A. ch.* [9] 2, 362). Wird bei 100° wasserfrei. — $MgC_{10}H_{14}O_4 + 14H_2O$. Nadeln (aus kaltem Wasser) (J., L., *C. r.* 158, 449; *A. ch.* [9] 2, 362). Gibt an der Luft 7 Mol Wasser, im Exsiccator alles Wasser ab (J., L.). 100 g gesättigte wäßrige Lösung enthalten bei 15° 14,2—14,3 g wasserfreies Salz (J., L., *A. ch.* [9] 2, 366). Zustandsdiagramm des Systems mit Camphersäure und Wasser: J., L. Osmotischer Druck in wäßr. Lösung: Berkeley, Hartley, *C.* 1916 II, 712. — Die von Kempf (*Ar.* 167, 24; *J.* 1864, 403) beschriebenen sauren Calciumsalze konnten Jungfleisch, Landrieu (*C. r.* 158, 448; *A. ch.* [9] 2, 350, 358) nicht wieder erhalten. — $CaC_{10}H_{14}O_4 + 4H_2O$. Nadeln (aus heißem Wasser) (J., L., *C. r.* 158, 448; *A. ch.* [9] 2, 353). Wird bei 100° wasserfrei. 100 g gesättigte wäßrige Lösung enthalten bei 15° 12,2, bei 100° 8,7 g wasserfreies Salz. — $CaC_{10}H_{14}O_4 + 7H_2O$. Trikline Krystalle (aus kaltem Wasser) (J., L., *A. ch.* [9] 2, 351; vgl. *C. r.* 158, 448). Wird bei 100° wasserfrei. 100 g gesättigte wäßrige Lösung enthalten bei 15° 7,4 g wasserfreies Salz. Zustandsdiagramm des Systems mit Camphersäure und Wasser bei 15°: J., L. — $SrC_{10}H_{14}O_4 + 3C_{10}H_{16}O_4 + 2H_2O$ oder $Sr(C_{10}H_{15}O_4)_2 + 2C_{10}H_{16}O_4 + 2H_2O$. Nadeln (J., L., *C. r.* 158, 448; *A. ch.* [9] 2, 345). Wird bei 70° wasserfrei. Schwer löslich in Wasser. Läßt sich aus Wasser unverändert umkrystallisieren. — $SrC_{10}H_{14}O_4 + 4H_2O$. Etwas hygroskopische Nadeln (J., L., *C. r.* 158, 448; *A. ch.* [9] 2, 343). Wird bei 100° wasserfrei. 100 g gesättigte wäßrige Lösung enthalten bei 13—14° ca. 16,5—17 g, bei 98—99° 12,9 g wasserfreies Salz. Zustandsdiagramm des Systems mit Camphersäure und Wasser: J., L. — $BaC_{10}H_{14}O_4 + 3C_{10}H_{16}O_4 + 2H_2O$ oder $Ba(C_{10}H_{15}O_4)_2 + 2C_{10}H_{16}O_4 + 2H_2O$. Rhombische Krystalle (J., L., *A. ch.* [9] 2, 334, 336; vgl. *C. r.* 158, 448). Wird bei 70° wasserfrei. Läßt sich aus Wasser unzersetzt umkrystallisieren. — $BaC_{10}H_{14}O_4 + 4H_2O$. Nadeln (J., L., *C. r.* 158, 448; *A. ch.* [9] 2, 333). Wird bei 100° wasserfrei. 100 g gesättigte wäßrige Lösung enthalten bei 13—14° ca. 41 g wasserfreies Salz. Zustandsdiagramm des Systems mit Camphersäure und Wasser bei 16—17°: J., L. — $MnC_{10}H_{14}O_4 + 2C_{10}H_{16}O_4 + 4H_2O$ oder $Mn(C_{10}H_{15}O_4)_2 + C_{10}H_{16}O_4 + 4H_2O$. Krystalle (J., L., *C. r.* 158, 449; *A. ch.* [9] 2, 369). Wird bei 70° wasserfrei. Löst sich in kaltem Wasser leichter als in heißem; wird durch Wasser zersetzt. — $MnC_{10}H_{14}O_4$. Krystallisiert aus heißem Wasser mit $1H_2O$ (gelbliches Pulver), aus kaltem Wasser beim Verdunsten mit $2H_2O$ (schwach gelbliche Nadeln) (J., L., *C. r.* 158, 449; *A. ch.* [9] 2, 368). — Ferrisalze. Weinland, Paschen (*Z. anorg. Ch.* 92, 94, 113) beschreiben die Salze $[Fe_3(OH)(C_{10}H_{14}O_4)_3]C_{10}H_{14}O_4 + aq$ (?), $[Fe_3(C_{10}H_{14}O_4)_3]_2(C_{10}H_{14}O_4)(C_{10}H_{15}O_4)_2(ClO_4)_2 + 15H_2O$ (?) und $[Fe_3(C_{10}H_{14}O_4)_3]_2(C_{10}H_{14}O_4)_2(C_{10}H_{15}O_4)_2(NO_3)_2 + 15H_2O$ (?) als gelbrote bis braunrote Pulver. — $Co(C_{10}H_{15}O_4)_2$. Violettstichig rosa (J., L., *C. r.* 158, 449; *A. ch.* [9] 2, 372). — $Co(C_{10}H_{15}O_4)_2 + 4H_2O$. Rosafarbene Krystalle (J., L., *C. r.* 158, 449; *A. ch.* [9] 2, 372). Wird an der Luft allmählich wasserfrei. Wird durch siedendes Wasser zersetzt. — $CoC_{10}H_{14}O_4$. Blaues Krystallpulver (J., L., *C. r.* 158, 449; *A. ch.* [9] 2, 371). — $CoC_{10}H_{14}O_4 + 7H_2O$. Rosafarbene Krystalle (J., L., *C. r.* 158, 449; *A. ch.* [9] 2, 370). Wird bei 100° wasserfrei.

Camphorat des Butylamins $2C_4H_{11}N + C_{10}H_{16}O_4$. Nadeln. F: 150—152° (Hilditch, *Soc.* 99, 236). $[\alpha]_D^{20}$: +17,9° (in Wasser; p = 5), +11,0° (in Alkohol; p = 5) (H., *Soc.* 99, 228; vgl. Minguin, *A. ch.* [8] 25, 157). — Camphorate des Hexamethylentetramins s. Ergw. Bd. I, S. 314.

Funktionelle Derivate der d-Camphersäure.

Bezeichnung der isomeren funktionellen Derivate s. S. 324.

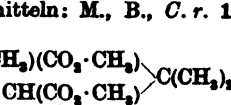
[d-Camphersäure]-β-methylester, [d-Camphersäure]-al-methylester, Campher-β-methylestersäure $C_{11}H_{18}O_4 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot CH_3) \\ | \qquad\qquad\qquad \diagdown C(CH_3)_2 \\ H_2C\text{———}CH(CO_2H) \end{matrix}$ *(S. 749)*. Kryoskopisches Verhalten in Benzol und Eisessig: Minguin, Bloc, *C. r.* 158, 1275. α_D^{20} (l = 20 cm): +3° 48′ (in Alkohol; c = 4,3), +7° 40′ (in Alkohol; c = 8,6); Drehung in anderen organischen Lösungsmitteln: M., B., *C. r.* 158, 1274, 1998; M., *A. ch.* [9] 3, 372, 376.

[d-Camphersäure]-α-methylester, [d-Camphersäure]-o-methylester, Campher-α-methylestersäure $C_{11}H_{18}O_4 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2H) \\ | \qquad\qquad\qquad \diagdown C(CH_3)_2 \\ H_2C\text{—}CH(CO_2\cdot CH_3) \end{matrix}$ *(S. 749)*. Nadeln. F: 77° (Edminson, Hilditch, *Soc.* 97, 225), 76° (Minguin, Bloc, *C. r.* 158, 1274; M., *A. ch.* [9] 3

376). Kryoskopisches Verhalten in Benzol und Eisessig: M., B., *C. r.* **158**, 1275. $[\alpha]_D^{20}$: +58,5° (in Chloroform; c = 2,5), +57,7° (in Chloroform; c = 5) (E., H., *Soc.* **97**, 229); Drehungsvermögen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln: M., B., *C. r.* **158**, 1274, 1998; M., *A. ch.* [9] **3**, 371, 376.

[d-Camphersäure]-dimethylester $C_{12}H_{20}O_4 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot CH_3) \\ H_2C \text{——} CH(CO_2\cdot CH_3) \end{matrix} > C(CH_3)_2$ *(S. 750)*.

Kp_9: 130,2—130,4°; Kp_{10}: 131,2—131,4°; $Kp_{17,5}$: 142,8° (korr.) (Bredt, Priv.-Mitt.); Kp_{14}: 137—139° (Semmler, Mayer, *B.* **44**, 2012). D_4^{20}: 1,0747 (Se., M.), 1,0768 (Noyes, Skinner, *Am. Soc.* **39**, 2714); D_4^{20}: 1,0727 (N., Sk.). n_D: 1,4633 (Se., M.). $[\alpha]_D^{20}$: +47,5° (unverd.); $[\alpha]_D^{15}$: +45,8° (in Alkohol; c = 10,4) (N., Sk.); Drehungsvermögen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln: Minguin, Bloc, *C. r.* **158**, 1275, 1997; M., *A. ch.* [9] **3**, 376. — Gibt mit Phenylmagnesiumbromid Diphenylcampholid (s. nebenstehende Formel); reagiert analog mit Methylmagnesiumjodid und Äthylmagnesiumjodid, während bei der Einw. von Isopropylmagnesiumjodid 1.2.2-Trimethyl-3-isobutyryl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-methylester entsteht (Shibata, *Soc.* **97**, 1239).



[d-Camphersäure]-β-äthylester, [d-Camphersäure]-al-äthylester, Campher-β-äthylestersäure $C_{12}H_{20}O_4 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5) \\ H_2C \text{——} CH(CO_2H) \end{matrix} > C(CH_3)_2$ *(S. 750)*. F: 56° (Minguin, Bloc, *C. r.* **158**, 1274). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: M., B. α_D^{15}: +8° 10′ (0,01 Mol in 25 cm³ Alkohol, Benzol oder Toluol; l = 20 cm) (M., B.; M., *A. ch.* [9] **3**, 372).

[d-Camphersäure]-α-äthylester, [d-Camphersäure]-o-äthylester, Campner-α-äthylestersäure $C_{12}H_{20}O_4 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2H) \\ H_2C\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5) \end{matrix} > C(CH_3)_2$ *(S. 751)*. Kryoskopisches Verhalten in Benzol: Minguin, Bloc, *C. r.* **158**, 1275. $[\alpha]_D^{20}$: +39,8° (in Chloroform; c = 2,5) (Edminson, Hilditch, *Soc.* **97**, 225); α_D^{15} (0,005 Mol in 25 cm³ Lösungsmittel; l = 20 cm): +3° 28′ (in Alkohol), +4° 58′ (in Benzol), +4° 40′ (in Toluol) (M., B.; M., *A. ch.* [9] **3**, 371).

[d-Camphersäure]-diäthylester $C_{14}H_{24}O_4 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5) \\ H_2C \text{——} CH(CO_2\cdot C_2H_5) \end{matrix} > C(CH_3)_2$ *(S. 751)*.

$Kp_{9,5}$: 146,8°; $Kp_{15,5}$: 156°; $Kp_{16,5}$: 157,4° (korr.) (Bredt, Priv.-Mitt.). $D_4^{15,2}$: 1,0318; $n_\alpha^{15,1}$: 1,4539; $n_\beta^{15,1}$: 1,456; $n_\beta^{20,1}$: 1,4618; $n_\gamma^{15,1}$: 1,4665 (v. Auwers, Schmidt, *B.* **46**, 485). α_D^{15} (0,01 Mol in 25 cm³ Lösungsmittel; l = 20 cm): +7° 30′ (in Alkohol), +9° (in Benzol), +8° 54′ (in Toluol), +8° 48′ (in Nitrobenzol), +8° 30′ (in CCl_4) (Minguin, Bloc, *C. r.* **158**, 1275; M., *A. ch.* [9] **3**, 380).

[d-Camphersäure]-β-propylester, [d-Camphersäure]-al-propylester, Campher-β-propylestersäure $C_{12}H_{22}O_4 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5) \\ H_2C \text{——} CH(CO_2H) \end{matrix} > C(CH_3)_2$. *B.* Durch Verseifung von [d-Camphersäure]-α-methylester-β-propylester (Minguin, Bloc, *C. r.* **158**, 1274). — Dicker Sirup. α_D^{15} (0,01 Mol in 25 cm³ Lösungsmittel; l = 20 cm): +7° (in Alkohol), +7° (in Benzol), +7° 14′ (in Toluol) (M., B.; M., *A. ch.* [9] **3**, 372).

[d-Camphersäure]-α-propylester, [d-Camphersäure]-o-propylester, Campher-α-propylestersäure $C_{12}H_{22}O_4 = \begin{matrix} H_2C \text{——} C(CH_3)(CO_2H) \\ H_2C\cdot CH(CO_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5) \end{matrix} > C(CH_3)_2$ *(S. 752)*. *B.* Aus Camphersäureanhydrid und Natriumpropylat in Propylalkohol (Edminson, Hilditch, *Soc.* **97**, 225). — $[\alpha]_D^{20}$: +38,6° (in Chloroform; c = 2,5) (E., H., *Soc.* **97**, 229); α_D^{15} (0,005 Mol in 25 cm³ Lösungsmittel; l = 20 cm): +3° 20′ (in Alkohol), +4° 52′ (in Benzol), +4° 30′ (in Toluol) (Minguin, Bloc, *C. r.* **158**, 1274; M., *A. ch.* [9] **3**, 371).

d-[Camphersäure]-dipropylester $C_{16}H_{28}O_4 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5) \\ H_2C \text{——} CH(CO_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5) \end{matrix} > C(CH_3)_2$ *(S. 752)*. α_D^{15} (0,01 Mol in 25 cm³ Lösungsmittel; l = 20 cm): +7° (in Alkohol), +8° 12′ (in Benzol), +8° 10′ (in Toluol) (Minguin, Bloc, *C. r.* **158**, 1275; M., *A. ch.* [9] **3**, 380).

[d-Camphersäure]-α-butylester, [d-Camphersäure]-o-butylester $C_{14}H_{24}O_4 = \begin{matrix} H_2C \text{——} C(CH_3)(CO_2H) \\ H_2C\cdot CH(CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5) \end{matrix} > C(CH_3)_2$. *B.* Aus Camphersäureanhydrid und Natriumbutylat in Butylalkohol (Edminson, Hilditch, *Soc.* **97**, 226). — $[\alpha]_D^{20}$: +36,2° (in Chloroform; c = 2,5) (E., H.); α_D^{15} (0,005 Mol in 25 cm³ Lösungsmittel; l = 20 cm): +3° 20′ (in Alkohol), +4° 50′ (in Benzol), +4° 38′ (in Toluol) (Minguin, Bloc, *C. r.* **158**, 1274; M., *A. ch.* [9] **3**, 371).

[d-Camphersäure]-monocetylester $C_{28}H_{48}O_4 = (CH_3)_2C_5H_5(CO_2H)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot[CH_2]_{14}\cdot CH_3$. *B.* Aus Camphersäureanhydrid und Cetylalkohol bei 170° (HILDITCH, *Soc.* 101, 201). — Warzen (aus Chloroform). F: 35°; $[\alpha]_D^{20}$: +20,4° (in Chloroform; c = 5).

[d-Camphersäure]-monomyricylester $C_{40}H_{76}O_4 = (CH_3)_2C_5H_5(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_{30}H_{61}$ oder $C_{41}H_{78}O_4 = (CH_3)_2C_5H_5(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_{31}H_{63}$. *B.* Aus Camphersäureanhydrid und Myricylalkohol[1]) bei 170° (HILDITCH, *Soc.* 101, 201). — Krystallpulver (aus Chloroform). F: 71—72°. $[\alpha]_D^{20}$: +14,3° (in Chloroform; c = 5).

[d-Camphersäure]-β-l-menthylester, [d-Camphersäure]-al-l-menthylester $C_{20}H_{34}O_4 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot C_{10}H_{19}) \\ | \\ H_2C\text{———}CH(CO_2H) \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)_2$[2]). *B.* Durch Verseifung von [d-Camphersäure]-α-methylester-β-l-menthylester mit alkoh. Kalilauge (COHEN, WOODROFFE, ANDERSON, *Soc.* 109, 228). — Krystalle (aus Petroläther). F: 101°. $[\alpha]_D^{20}$: —26,5° (in Benzol; c = 1).

[d-Camphersäure]-α-l-menthylester, [d-Camphersäure]-o-l-menthylester $C_{20}H_{34}O_4 = \begin{matrix} H_2C\text{—}C(CH_3)(CO_2H) \\ | \\ H_2C\cdot CH(CO_2\cdot C_{10}H_{19}) \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)_2$[2]). *B.* Durch Verseifung von [d-Camphersäure]-β-methylester-α-l-menthylester mit alkoh. Kalilauge (COHEN, WOODROFFE, ANDERSON, *Soc.* 109, 228). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 105—107°. $[\alpha]_D^{20}$: —16,6° (in Benzol; c = 1,6).

[d-Camphersäure]-α-methylester-β-l-menthylester, [d-Camphersäure]-o-methylester-al-l-menthylester $C_{21}H_{36}O_4 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot C_{10}H_{19}) \\ | \\ H_2C\text{———}CH(CO_2\cdot CH_3) \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)_2$. *B.* Durch Umsetzen von [d-Camphersäure]-α-methylester mit Phosphorpentachlorid und Erhitzen des entstandenen Chlorids mit l-Menthol auf 115—120° (COHEN, WOODROFFE, ANDERSON, *Soc.* 109, 227). — Zähe Flüssigkeit. Kp_5: 203—205°. D_4^{20}: 1,020; D_4^{100}: 0,9656. $[\alpha]_D^{20}$: —20,1°; $[\alpha]_D^{100}$: —21,1°.

[d-Camphersäure]-β-methylester-α-l-menthylester, [d-Camphersäure]-al-methylester-o-l-menthylester $C_{21}H_{36}O_4 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot CH_3) \\ | \\ H_2C\text{—}CH(CO_2\cdot C_{10}H_{19}) \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)_2$. *B.* Durch Umsetzen von [d-Camphersäure]-β-methylester mit Phosphorpentachlorid und Erhitzen des entstandenen Chlorids mit l-Menthol (COHEN, WOODROFFE, ANDERSON, *Soc.* 109, 228). — D_4^{20}: 1,021; D_4^{100}: 0,9629. $[\alpha]_D^{20}$: —25°; $[\alpha]_D^{100}$: —26,3°.

[d-Camphersäure]-monophenylester $C_{16}H_{20}O_4 = (CH_3)_2C_5H_5(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_6H_5$ *(S. 753)*. *B.* [Aus Natriumphenolat und Camphersäureanhydrid ... *C.* 1900 II, 550]; EDMINSON, HILDITCH, *Soc.* 97, 227). — Nadeln (aus Methanol). F: 98°. $[\alpha]_D^{20}$: +45,4° (in Chloroform; c = 2,5).

[d-Camphersäure]-mono-o-tolylester $C_{17}H_{22}O_4 = (CH_3)_2C_5H_5(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ *(vgl. S. 753)*. *B.* Aus o-Kresol-natrium und Camphersäureanhydrid in Xylol (THOMS, RUNZE, *B.* 50, 1218). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 127°; $[\alpha]_D^{20}$: +66,2° (in Alkohol; p = 5,7) (vgl. indessen die Angaben im *Hptw.*). — Wird beim Neutralisieren mit alkoh. Kalilauge oder Natronlauge und nachfolgenden Eindampfen in o-Kresol und Camphersäure gespalten. Liefert beim Kochen mit Anilin [d-Camphersäure]-α-anilid. — $NH_4C_{17}H_{21}O_4$. Feinpulveriger Niederschlag. Läßt sich nicht umkrystallisieren. — $Cu(C_{17}H_{21}O_4)_2$. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 100°. Gibt beim Kochen mit Wasser o-Kresol und Kupfercamphorat. — Methylaminsalz $CH_5N + C_{17}H_{22}O_4$. Prismatische Krystalle. Zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol. — Diäthylaminsalz $C_4H_{11}N + C_{17}H_{22}O_4$. Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 109—110°.

[d-Camphersäure]-mono-m-tolylester $C_{17}H_{22}O_4 = (CH_3)_2C_5H_5(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus m-Kresol-natrium und Camphersäureanhydrid in Xylol (THOMS, RUNZE, *B.* 50, 1218). — Krystalle. F: 98°.

[d-Camphersäure]-mono-p-tolylester $C_{17}H_{22}O_4 = (CH_3)_2C_5H_5(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Kresol-natrium und Camphersäureanhydrid in Xylol (THOMS, RUNZE, *B.* 50, 1218). — Krystalle. F: 102—103°.

[d-Camphersäure]-bis-[4-nitro-benzylester] $C_{24}H_{26}O_8N_2 = (CH_3)_2C_5H_5(CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2)_2$. *B.* Aus camphersaurem Natrium und 4-Nitro-benzylbromid in verd. Alkohol (LYONS, REID, *Am. Soc.* 39, 1734). — Krystalle (aus Alkohol). F: 66,5—67°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

---

[1]) Von unbekannter Herkunft, vgl. dazu Ergw. Bd. I, S. 223.

[2]) Der im *Hptw. (S. 752)* aufgeführte Camphersäure-mono-l-menthylester ist wohl nicht einheitlich gewesen.

[d-Camphersäure]-mono-α-naphthylester $C_{20}H_{22}O_4 = (CH_3)_2C_5H_5(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus Camphersäureanhydrid und Natrium-α-naphtholat in Xylol (EDMINSON, HILDITCH, *Soc.* **97**, 228). — Prismen. F: ca. 170°. $[\alpha]_D^{20}$: +34,2° (in Chloroform; c = 2,5).

[d-Camphersäure]-mono-β-naphthylester $C_{20}H_{22}O_4 = (CH_3)_2C_5H_5(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_{10}H_7$ *(S. 753)*. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 125°; $[\alpha]_D^{20}$: +53,3° (in Chloroform; c = 2,5) (EDMINSON, HILDITCH, *Soc.* **97**, 227, 229).

Saurer d-Camphersäureester des Salicylalacetons, [d-Camphersäure]-mono-[2-(β-acetyl-vinyl)-phenylester] $C_{20}H_{24}O_5 = (CH_3)_2C_5H_5(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH{:}CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Salicylalacetons und Camphersäureanhydrid in Xylol (EDMINSON, HILDITCH, *Soc.* **97**, 227). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 111°. $[\alpha]_D^{20}$: +30,0° (in Chloroform; c = 2,5).

Saurer d-Camphersäureester des 2-Acetyl-naphthols-(1), [d-Camphersäure]-mono-[2-acetyl-naphthyl-(1)-ester] $C_{22}H_{24}O_5 = (CH_3)_2C_5H_5(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus der Natriumverbindung des 2-Acetyl-naphthols-(1) und Camphersäureanhydrid in Xylol (EDMINSON, HILDITCH, *Soc.* **97**, 228). — Nadeln. F: 102°. $[\alpha]_D^{23}$: +38,0° (in Chloroform; c = 2,5).

[d-Camphersäure]-didesylester $C_{38}H_{36}O_6 = (CH_3)_2C_5H_5[CO_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5]_2$. *B.* Aus Benzoin und Camphersäuredichlorid auf dem Wasserbad (MCCOMBIE, PARKES, *Soc.* **105**, 1691). — Tafeln (aus Methanol). F: 97°.

Saurer d-Camphersäureester des Salicylalacetophenons, [d-Camphersäure]-mono-[2-(β-benzoyl-vinyl)-phenylester] $C_{25}H_{26}O_5 = (CH_3)_2C_5H_5(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH{:}CH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Salicylalacetophenons und Camphersäureanhydrid in Xylol (EDMINSON, HILDITCH, *Soc.* **97**, 227). — Gelbe Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 145°. $[\alpha]_D^{20}$: +49,4 (in Chloroform; c = 2,5).

Saurer d-Camphersäureester des 2-Benzoyl-naphthols-(1), [d-Camphersäure]-mono-[2-benzoyl-naphthyl-(1)-ester] $C_{27}H_{26}O_5 = (CH_3)_2C_5H_5(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des 2-Benzoyl-naphthols-(1) und Camphersäureanhydrid in Xylol (EDMINSON, HILDITCH, *Soc.* **97**, 228). — Gelbes Krystallpulver (aus Benzol). F: 172° (Zers.). $[\alpha]_D^{23}$: +52,8° (in Chloroform; c = 2,5).

[d-Camphersäure]-dichlorid, Camphersäurechlorid, Camphorylchlorid
$C_{10}H_{14}O_2Cl_2 = H_2C\cdot C(CH_3)(COCl)\diagdown C(CH_3)_2$ (ring: H_2C—$CH(COCl)$) *(S. 754)*. Zur Konstitution vgl. BREDT, *B.* **45**, 1421; SCHEIBER, KNOTHE, *B.* **45**, 2254; v. AUWERS, SCHMIDT, *B.* **46**, 465, 469. — Kp_{15}: 140—141° (B., *B.* **45**, 1422); Kp_{17}: 144,5—145,5° (v. AU., SCH., *B.* **46**, 485). $D_4^{20,4}$: 1,2446; $n_\alpha^{19,9}$: 1,4985; $n_D^{19,9}$: 1,501; $n_\beta^{19,9}$: 1,5084; $n_\gamma^{19,9}$: 1,5144 (v. AU., SCH.). Absorptionsspektrum in Äther: SCH., K., *B.* **45**, 2256. — Gibt beim Erhitzen mit 1 Mol Brom x-Brom-[d-camphersäure]-dichlorid *(Hptw., S. 760)* (BREDT, *B.* **28**, 319 Anm.; vgl. dazu ASCHAN, *B.* **45**, 1918). Liefert bei der Zersetzung mit Wasser d-Camphersäure und l-Isocamphersäure (MARSH, *Chem. N.* **60**, 307; WALKER, WOOD, *Soc.* **77**, 386; A., HAVULINNA, *C.* **1916** II, 954; O. ASCHAN, Naphtenverbindungen, Terpene und Campherarten [Berlin-Leipzig 1929], S. 59). Gibt bei der Einw. von konz. Ammoniak bei 0° Camphersäure-α-nitril und [l-Isocamphersäure]-diamid (B., *B.* **45**, 1422; vgl. SCH., K., *B.* **45**, 1551).

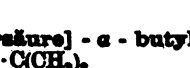
[d-Camphersäure]-α-amid, α-Campheramidsäure $C_{10}H_{17}O_3N =$
$H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2H)\diagdown C(CH_3)_2$ (ring: H_2C—$CH(CO\cdot NH_2)$) *(S. 755)*. $[\alpha]_D^{20}$: +45° (in Aceton) (WOOTTON, *Soc.* **97**, 407).

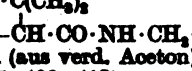
[d-Camphersäure]-α-methylamid, α-Camphermethylamidsäure $C_{11}H_{19}O_3N =$
H_2C—$C(CH_3)(CO_2H)\diagdown C(CH_3)_2$ (ring: $H_2C\cdot CH(CO\cdot NH\cdot CH_3)$) *(S. 755)*. $[\alpha]_D^{20}$: +33,2° (in Aceton; c = 1,5—3) (WOOTTON, *Soc.* **97**, 408).

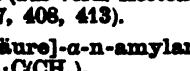
[d-Camphersäure]-α-äthylamid, α-Campheräthylamidsäure $C_{12}H_{21}O_3N =$
H_2C—$C(CH_3)(CO_2H)\diagdown C(CH_3)_2$ (ring: $H_2C\cdot CH(CO\cdot NH\cdot C_2H_5)$). *B.* Aus 1 Mol Camphersäureanhydrid und 2 Mol Äthylamin in Alkohol (WOOTTON, *Soc.* **97**, 413). — Blättchen (aus verd. Aceton). F: 173—175°. $[\alpha]_D^{20}$: +17,1° (in Aceton; c = 1,5—3) (W., *Soc.* **97**, 408).

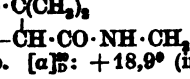
[d-Camphersäure]-α-propylamid, α-Campherpropylamidsäure $C_{13}H_{23}O_3N =$
H_2C—$C(CH_2)(CO_2H)\diagdown C(CH_3)_2$ (ring: $H_2C\cdot CH(CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_2H_5)$). *B.* analog [d-Camphersäure]-α-äthylamid. — Blättchen (aus verd. Aceton). F: 187—188°; $[\alpha]_D^{20}$: +18,5° (in Aceton; c = 1,5—3) (WOOTTON, *Soc.* **97**, 408, 413).

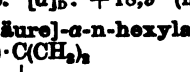
[d-Camphersäure]-α-butylamid, α-Campherbutylamidsäure $C_{14}H_{25}O_3N$ =  . *B.* analog [d-Camphersäure]-α-äthylamid. — Blättchen (aus verd. Aceton). F: 124—125°; $[\alpha]_D^{20}$: +15,8° (in Aceton; c = 1,5—3) (WOOTTON, *Soc.* 97, 408, 413).

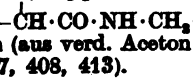
[d-Camphersäure]-α-n-amylamid, α-Campher-n-amylamidsäure $C_{15}H_{27}O_3N$ =  . *B.* analog [d-Camphersäure]-α-äthylamid. — Krystalle. $[\alpha]_D^{20}$: +18,9° (in Aceton; c = 1,5—3) (WOOTTON, *Soc.* 97, 408, 413).

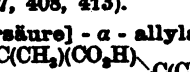
[d-Camphersäure]-α-n-hexylamid, α-Campher-n-hexylamidsäure $C_{16}H_{29}O_3N$ =  . *B.* analog [d-Camphersäure]-α-äthylamid. — Blättchen (aus verd. Aceton). F: 123—124°; $[\alpha]_D^{20}$: +16,9° (in Aceton; c = 1,5—3) (WOOTTON, *Soc.* 97, 408, 413).

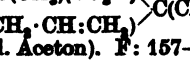
[d-Camphersäure]-α-allylamid, α-Campherallylamidsäure $C_{13}H_{21}O_3N$ =  . *B.* analog [d-Camphersäure]-α-äthylamid. — Blättchen (aus verd. Aceton). F: 157—158°; $[\alpha]_D^{20}$: +13,5° (in Aceton; c = 1,5—3) (WOOTTON, *Soc.* 97, 408, 413).

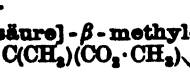
[d-Camphersäure]-β-methylester-α-amid, α-Campheramidsäure-methylester $C_{11}H_{19}O_3N$ =  *(S. 756)*. F: 154—155°; $[\alpha]_D^{20}$: +23,1° (in Alkohol; c = 9,7) (NOYES, SKINNER, *Am. Soc.* 39, 2714).

[d-Camphersäure]-diamid $C_{10}H_{18}O_2N_2$ =  *(S. 757)*. F: 197—199° (BREDT, *B.* 45, 1421). — Gibt bei der Destillation oder beim Kochen mit alkoh. Kalilauge Camphersäureimid. Liefert bei der Einw. von salpetriger Säure Camphersäure.

[d-Camphersäure]-β-nitril, β-Camphernitrilsäure, Cyan-dihydro-α-campholytsäure $C_{10}H_{15}O_2N$ =  *(S. 757)*. *B.* Durch Einw. von Ammoniak auf eine Suspension von Camphersäure-β-isoimid-hydrochlorid in Petroläther (NOYES, POTTER, *Am. Soc.* 37, 201). — F: 109—110°. $[\alpha]_D^{20}$: +25,3° (in Alkohol; c = 6).

[d-Camphersäure]-α-nitril, α-Camphernitrilsäure, „Cyanlauronsäure", „Cyancamphonansäure" $C_{10}H_{15}O_2N$ =  *(S. 757)*. *B.* Beim Erhitzen von α-Isonitrosocampher auf 206—207° (SERNAGIOTTO, *R. A. L.* [5] 26 II, 223; *G.* 48 I, 64). (Durch Behandeln des α-Isonitrosocamphers ... mit PCl_5 ... (ODDO, LEONARDI, *G.* 26 I, 409); vgl. BORSCHE, SANDER, *B.* 48, 118, 119). Bei der Einw. von konz. Ammoniak auf Camphersäuredichlorid bei 0° (BREDT, *B.* 45, 1422; SCHEIBER, KNOTHE, *B.* 45, 1551). Durch Einw. von Ammoniak auf eine Suspension von Camphersäure-α-isoimid-hydrochlorid in Petroläther (NOYES, POTTER, *Am. Soc.* 37, 197). — F: 152° (BR.; SCH., K.), 151° (SE.), 150—151° (BO., SA.). $[\alpha]_D^{20}$: +67,3° (in Alkohol; c = 10) (N., P.).

Anhydrid des [d-Camphersäure]-β-nitrils, β-Camphernitrilsäureanhydrid $C_{20}H_{28}O_3N_2$ =  O. *B.* Aus dem Benzoylderivat des β-Isonitrosoepicamphers (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 327) beim Aufbewahren im Exsiccator (FORSTER, SPINNER, *Soc.* 101, 1352). — Nadeln (aus Benzol). F: 182°. $[\alpha]_D$: +52,4° (in Chloroform; c = 1). Schwer löslich in Benzol und Alkohol, unlöslich in Petroläther. — Liefert bei der Verseifung Camphersäure-β-nitril.

Anhydrid des [d-Camphersäure]-α-nitrils, α-Camphernitrilsäureanhydrid, Cyanlauronsäureanhydrid $C_{20}H_{28}O_3N_2$ =  O *(S. 758)*. *B.* Neben Camphersäure-α-nitril beim Verseifen von Camphersäure-β-chlorid-α-nitril mit verd. Sodalösung (BORSCHE, SANDER, *B.* 48, 119 Anm. 1). Neben anderen Produkten beim Aufbewahren der Lösungen von 3-Chloramino-d-campher in Benzol oder Petroläther (FORSTER, SCHLAEPFER, *Soc.* 105, 2773). — Tafeln (aus Methanol). F: 174° (F., SCH.), 178° (B., S.).

[d-Camphersäure]-β-chlorid-α-nitril, α-Camphernitrilsäurechlorid, Cyanlauronsäurechlorid $C_{10}H_{14}ONCl$ = $H_2C{\cdot}C(CH_3)(COCl)\diagdown C(CH_3)_2$ / H_2C——$CH(CN)\diagup$. *B.* Neben α-Campholytsäure-nitril (?) (S. 33) bei Einw. von Phosphorpentachlorid auf α-Isonitroso-d-campher in Äther und Destillation des Reaktionsproduktes unter vermindertem Druck (Borsche, Sander, *B.* **48**, 118). Aus Camphersäure-α-nitril durch Einw. von Phosphorpentachlorid in Ligroin (Bredt, *B.* **45**, 1428) oder von Thionylchlorid in siedendem Benzol (Bo., S., *B.* **48**, 119). — F: 99°; Kp_{16}: 153—155° (Bo., S.).

[d-Camphersäure]-β-amid-α-nitril, α-Camphernitrilsäure-amid $C_{10}H_{16}ON_2$ = $H_2C{\cdot}C(CH_3)(CO{\cdot}NH_2)\diagdown C(CH_3)_2$ / H_2C——$CH(CN)\diagup$ *(S. 758)*. *B.* Durch Umsetzung von Camphersäure-β-chlorid-α-nitril mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak (Bredt, *B.* **45**, 1428). — Nadeln (aus Wasser). F: 130°. — Liefert mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad Camphersäure-dinitril.

[d-Camphersäure]-dinitril, „Camphodinitril" $C_{10}H_{14}N_2$ = $H_2C{\cdot}C(CH_3)(CN)\diagdown C(CH_3)_2$ / H_2C——$CH(CN)\diagup$. *B.* Aus Camphersäure-β-amid-α-nitril durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (Bredt, *B.* **45**, 1429). — Krystalle (aus Wasser oder absol. Alkohol). F: 160°. Mit Wasserdampf flüchtig.

Hydrazid der α-Camphernitrilsäure $C_{20}H_{30}O_2N_4$ = $H_2C{\cdot}CH(CN){\cdot}C(CH_3)_2$ / H_2C——$C(CH_3){\cdot}CO{\cdot}NH{\cdot}NH{\cdot}CO{\cdot}C(CH_3)$——$CH_2$ / $(CH_3)_2C{\cdot}CH(CN){\cdot}CH_2$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. im Artikel Isonitrosocampher, Ergw. Bd. VII/VIII, S. 327.

Substitutionsprodukte der d-Camphersäure.

3-Chlor-[d-camphersäure]-monomethylester $C_{11}H_{17}O_4Cl$ = $H_2C{\cdot}C(CH_3)(CO_2{\cdot}CH_3)\diagdown C(CH_3)_2$ / H_2C——$CCl(CO_2H)\diagup$ oder $H_2C{\cdot}C(CH_3)(CO_2H)\diagdown C(CH_3)_2$ / $H_2C{\cdot}CCl(CO_2{\cdot}CH_3)\diagup$. *B.* Neben dem Dimethylester (s. u.) beim Kochen von 3-Chlor-[d-camphersäure]-dichlorid mit Methanol (Bredt, *A.* **395**, 36 Anm.). — Krystalle (aus Ligroin). F: 112°.

3-Chlor-[d-camphersäure]-dimethylester $C_{12}H_{19}O_4Cl$ = $H_2C{\cdot}C(CH_3)(CO_2{\cdot}CH_3)\diagdown C(CH_3)_2$ / H_2C——$CCl(CO_2{\cdot}CH_3)\diagup$. *B.* Durch Umsetzung von 3-Chlor-[d-camphersäure]-dichlorid mit Natriummethylat-Lösung (Bredt, *A.* **395**, 36). — Krystalle (aus Ligroin). F: 56°. Kp_{15}: 158°. — Erhitzt man Chlorcamphersäuredimethylester 2 Stunden zum Sieden unter Rückfluß und destilliert anschließend unter gewöhnlichem Druck, so erhält man Dehydro-d-camphersäuredimethylester (S. 344) und in geringerer Menge Camphansäuremethylester (Syst. No. 2619) (B., *A.* **395**, 39).

3-Chlor-[d-camphersäure]-diäthylester $C_{14}H_{23}O_4Cl$ = $H_2C{\cdot}C(CH_3)(CO_2{\cdot}C_2H_5)\diagdown C(CH_3)_2$ / H_2C——$CCl(CO_2{\cdot}C_2H_5)\diagup$. Gibt beim Erhitzen Dehydro-d-camphersäurediäthylester (S. 344) und Camphansäureäthylester (Syst. No. 2619) (Bredt, *A.* **299**, 137 Anm. 9).

3-Chlor-[d-camphersäure]-diphenylester $C_{22}H_{23}O_4Cl$ = $H_2C{\cdot}C(CH_3)(CO_2{\cdot}C_6H_5)\diagdown C(CH_3)_2$ / H_2C——$CCl(CO_2{\cdot}C_6H_5)\diagup$. *B.* Aus 3-Chlor-[d-camphersäure]-dichlorid und Natriumphenolat in Ligroin (Bredt, *A.* **395**, 37; vgl. a. B., Houben, Levy, *B.* **35**, 1286). — Nadeln (aus Ligroin). F: 89°. — Liefert beim Erhitzen für sich auf 200° oder mit Chinolin auf 170° bis 200° ausschließlich Dehydro-d-camphersäurediphenylester (S. 344).

3-Chlor-[d-camphersäure]-dichlorid $C_{10}H_{12}O_2Cl_2$ = $H_2C{\cdot}C(CH_3)(COCl)\diagdown C(CH_3)_2$ / H_2C——$CCl(COCl)\diagup$ *(S. 759)*. *B.* Durch Erhitzen von Camphersäureanhydrid mit Phosphorpentachlorid bis auf 140° (Bredt, *B.* **45**, 1425). — E: 26° (B.). Kp_{12}: 148—149° (B.); Kp_{17}: 152—152,5° (v. Auwers, Schmidt, *B.* **46**, 486). $D_4^{24.5}$: 1,3219; $n_\alpha^{24.5}$: 1,5050; $n_D^{24.5}$: 1,508; $n_\beta^{24.5}$: 1,5151; $n_\gamma^{24.5}$: 1,5213 (v. Au., Sch.). — Liefert beim Eintragen in wäßr. Ammoniak unter Eiskühlung 3-Chlor-[d-camphersäure]-α-nitril (B., *B.* **45**, 1426; Scheiber, Knothe, *B.* **45**, 1551) und geringe Mengen Camphansäurenitril (B.). Gibt bei der Umsetzung mit Natriummethylat-Lösung den Dimethylester, beim Kochen mit Methanol den Monomethylester und den Dimethylester der 3-Chlor-[d-camphersäure] (B., *A.* **395**, 36).

3-Chlor-[d-camphersäure]-α-nitril, „Chlorcamphernitrilsäure" $C_{10}H_{14}O_2NCl$ = $H_2C \cdot C(CH_3)(CO_2H)\rangle C(CH_3)_2$ / H_2C——$CCl(CN)\rangle$. *B.* Aus 3-Chlor-[d-camphersäure]-dichlorid und wäßr. Ammoniak bei 0° (BREDT, *B.* **45**, 1426; SCHEIBER, KNOTHE, *B.* **45**, 1551). — Säulen (aus Benzol), Blättchen (aus verd. Alkohol). Sintert bei allmählichem Erhitzen bei ca. 170°; schmilzt beim Eintauchen in ein auf 180—190° erhitztes Bad, erstarrt nach kurzer Zeit wieder und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen von ca. 240° an (SCH., K.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Essigester, schwerer in Benzol, fast unlöslich in Petroläther (B.). Kryoskopisches Verhalten in Eisessig und Benzol: SCH., K. — Geht beim Erhitzen auf 200° oder beim Erwärmen mit starker Salzsäure in 3-Chlor-[d-camphersäure]-imid (Syst. No. 3202) über (SCH., K.). Liefert bei längerer Einw. von Sodalösung Camphansäurenitril (B.; SCH., K.) und Camphansäureamid (SCH., K.), bei längerer Einw. von Alkalilaugen Camphansäureamid (SCH., K.).

4-Brom-d-camphersäure $C_{10}H_{15}O_4Br$ = $H_2C \cdot C(CH_3)(CO_2H)\rangle C(CH_3)_2$ / $BrHC$——$CH(CO_2H)\rangle$. *B.* Neben 4-Brom-l-isocamphersäure bei der Einw. von konz. Bromwasserstoffsäure auf Dehydro-d-camphersäure (S. 344) (BREDT, *A.* **395**, 53, 54; vgl. *J. pr.* [2] **87**, 8). — Krystalle (aus Benzol). F: 158—160°. Löslich in heißem Benzol. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig d-Camphersäure (B., *A.* **395**, 57). Spaltet bei längerem Kochen mit Benzol, Essigester oder Wasser leicht Bromwasserstoff ab (B., *A.* **395**, 54). Gibt beim Kochen mit Sodalösung das Lacton der 4-Oxy-camphersäure (Syst. No. 2619) (B., *A.* **395**, 58).

Schwefelanalogon der d-Camphersäure.

Thiocamphersäure $C_{10}H_{16}O_3S$ = $H_2C \cdot C(CH_3)(CO \cdot SH)\rangle C(CH_3)_2$ / H_2C——$CH(CO_2H)\rangle$ oder $H_2C \cdot C(CH_3)(CO_2H)\rangle C(CH_3)_2$ / $H_2C \cdot CH(CO \cdot SH)\rangle$. *B.* Durch Erwärmen von Camphersäureanhydrid mit Natriumdisulfid-Lösung auf 70° (RICHTER, *B.* **45**, 3155). — Schwach lauchartig riechende Flüssigkeit. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform sowie in Alkalicarbonat-Lösungen. — Geht bei mehrtägigem Aufbewahren an der Luft, beim Erwärmen für sich oder mit Acetanhydrid oder bei der Oxydation mit Jod in Soda-Lösung in Camphersäureanhydrid über.

β) ***Linksdrehende 1.2.2-Trimethyl-cis-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3), l-Camphersäure*** $C_{10}H_{16}O_4$ = $H_2C \cdot C(CH_3)(CO_2H)\rangle C(CH_3)_2$ / H_2C——$CH(CO_2H)\rangle$ *(S. 760).* *B.* Bei der Oxydation von rechtsdrehendem Bornylen in Benzol mit 1%iger wäßriger $KMnO_4$-Lösung (TSCHUGAJEW, BUDRICK, *A.* **388**, 289). — F: 186,5—187°. $[\alpha]_D$: —48,3° bis —48,7° (in Methanol; c = 4,5—10); Rotationsdispersion in methylalkoholischer Lösung: TSCH., B.

γ) ***Inakt. 1.2.2-Trimethyl-cis-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3), dl-Camphersäure*** $C_{10}H_{16}O_4$ = $H_2C \cdot C(CH_3)(CO_2H)\rangle C(CH_3)_2$ / H_2C——$CH(CO_2H)\rangle$ *(S. 760).* *B.* Beim Erhitzen von Camphan mit Salpetersäure (D: 1,075) auf 145—150° im Einschlußrohr (NAMETKIN, *Ж.* **47**, 413; *C.* **1916** I, 884). — F: 198—200°.

3-Chlor-[dl-camphersäure]-diphenylester $C_{22}H_{23}O_4Cl$ = $H_2C \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_6H_5)\rangle C(CH_3)_2$ / H_2C——$CCl(CO_2 \cdot C_6H_5)\rangle$. *B.* Aus 3-Chlor-[dl-camphersäure]-dichlorid[1]) und Natriumphenolat in Ligroin (BREDT, *A.* **395**, 38). — Nadeln (aus Ligroin). F: 74°. — Liefert beim Erhitzen mit Chinolin auf 170—200° Dehydro-dl-camphersäure-diphenylester.

4-Brom-dl-camphersäure $C_{10}H_{15}O_4Br$ = $H_2C \cdot C(CH_3)(CO_2H)\rangle C(CH_3)_2$ / $BrHC$——$CH(CO_2H)\rangle$. *B.* Eine Verbindung, in der wahrscheinlich inaktive 4-Brom-camphersäure vorliegt, entsteht neben überwiegenden Mengen inaktiver 4-Brom-isocamphersäure beim Erhitzen von Dehydro-dl-camphersäure mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 100° im Einschlußrohr (BREDT, *A.* **395**, 55; vgl. KOMPPA, *B.* **36**, 4334; *A.* **370**, 225). — Krystalle (aus Essigester). F: 188° bis 189° (Zers.). Löslich in siedendem Benzol.

[1]) Über diese Verbindung finden sich in der Literatur keine Angaben.

b) ***1.2.2-Trimethyl-trans-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3), Isocampher-säure*** $C_{10}H_{16}O_4 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2H) \\ | \\ H_2C\text{——}CH(CO_2H) \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)_2$.

a) ***Linksdrehende 1.2.2-Trimethyl-trans-cyclopentan-dicarbon-säure-(1.3), [l-Isocampher säure*** $C_{10}H_{16}O_4 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2H) \\ | \\ H_2C\text{——}CH(CO_2H) \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)_2$ *(S. 762).*

B. [Neben d-Camphersäure .... bei der Zersetzung von Camphersäurechlorid ..... durch Wasser (MARSH, *Chem. N.* **60**, 307]; ASCHAN, HAVULINNA, *C.* **1918 II**, 954; O. ASCHAN, Naphtenverbindungen, Terpene und Campherarten [Berlin-Leipzig 1929], S. 59). Bei der Reduktion von 4-Brom-l-isocamphersäure mit Zinkstaub und Salzsäure in Eisessig (BREDT, *A.* **395**, 56). — Zur *Darst.* durch Erhitzen von d-Camphersäure mit Eisessig und konz. Salzsäure auf 170—180° und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Acetylchlorid (ASCHAN, *B.* **27**, 2005; *A.* **316**, 219) vgl. A., H.; NOYES, KNIGHT, *Am. Soc.* **32**, 1670; N., LITTLETON, *Am. Soc.* **35**, 77; N., NICKELL, *Am. Soc.* **36**, 122; N., SKINNER, *Am. Soc.* **39**, 2698. — F: 173° (B.), 171,5—172,5° (korr.) (N., SK.), 171—171,5° (A., H.). — Läßt sich aus der wäßr. Lösung des sauren Natriumsalzes durch Äther teilweise extrahieren (THOMS, SABALITSCHKA, *B.* **50**, 1230).

[l-Isocamphersäure]-β-methylester, **[l-Isocamphersäure]-al-methylester** $C_{11}H_{18}O_4 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot CH_3) \\ | \\ H_2C\text{——}CH(CO_2H) \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Dimethylester durch Verseifung mit wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge (NOYES, LITTLETON, *Am. Soc.* **35**, 78). — Zähes Öl. Wird bei —20° fest. $[\alpha]_D$: —53,1° (in absol. Alkohol; p = 10).

[l-Isocamphersäure]-α-methylester, **[l-Isocamphersäure]-o-methylester** $C_{11}H_{18}O_4 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2H) \\ | \\ H_2C\cdot CH(CO_2\cdot CH_3) \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)_2$. *B.* Neben dem Dimethylester beim Kochen von l-Isocamphersäure mit methylalkoholischer Schwefelsäure (NOYES, KNIGHT, *Am. Soc.* **32**, 1671; N., LITTLETON, *Am. Soc.* **35**, 78; N., NICKELL, *Am. Soc.* **36**, 122; vgl. N., SKINNER, *Am. Soc.* **39**, 2698). — Nadeln (aus Petroläther), Krystalle (aus Methanol). F: 89,5—90°; $[\alpha]_D$: —58,4° (in absolutem Alkohol; p = 10) (N., L.).

[l-Isocamphersäure]-dimethylester $C_{12}H_{20}O_4 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot CH_3) \\ | \\ H_2C\text{——}CH(CO_2\cdot CH_3) \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)_2$. *B.* Neben [l-Isocamphersäure]-α-methylester beim Kochen von l-Isocamphersäure mit methylalkoholischer Schwefelsäure (NOYES, KNIGHT, *Am. Soc.* **32**, 1671; N., LITTLETON, *Am. Soc.* **35**, 77; N., SKINNER, *Am. Soc.* **39**, 2698). — Kp_6: 130°; Kp_{16}: 141,5°; Kp_{22}: 146° (N., SK.); Kp_{10}: 129—129,2° (BREDT, Priv.-Mitt.). D^{20}: 1,073; D^{25}: 1,069 (N., K.). $[\alpha]_D^{21,6}$: —65,5° (unverd.); $[\alpha]_D^{20}$: —66,5° (in absol. Alkohol; c = 10,7) (N., SK.). — Liefert mit Phenylmagnesiumbromid 1.2.2-Trimethyl-3-[α-oxy-benzhydryl]-cyclopentan-carbonsäure-(1)-methylester (SHIBATA, *Soc.* **97**, 1245).

[l-Isocamphersäure]-diäthylester $C_{14}H_{24}O_4 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5) \\ | \\ H_2C\text{——}CH(CO_2\cdot C_2H_5) \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)_2$ *(S. 763).* $Kp_{9,5}$: 142,6—142,8° (BREDT, Priv.-Mitt.); Kp_{20}: 155—157°; D_4^{22}: 1,0282; $n_\alpha^{21,6}$: 1,4523; $n_D^{21,6}$: 1,4545; $n_\beta^{21,6}$: 1,4602; $n_\gamma^{21,6}$: 1,4651 (v. AUWERS, SCHMIDT, *B.* **46**, 486).

l-Isocamphersäure-dichlorid $C_{10}H_{14}O_2Cl_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(COCl) \\ | \\ H_2C\text{——}CH(COCl) \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)_2$. *B.* Aus l-Isocamphersäure und Phosphorpentachlorid in Petroläther (BREDT, *B.* **45**, 1424; v. AUWERS, SCHMIDT, *B.* **46**, 485). — Kp_{24}: 153—154°; $D_4^{20,6}$: 1,2270; $n_\alpha^{20,7}$: 1,4959; $n_D^{20,7}$: 1,499; $n_\beta^{20,7}$: 1,5061; $n_\gamma^{20,7}$: 1,5121 (v. AU., SCH.). Absorptionsspektrum in äther. Lösung: SCHEIBER, KNOTHE, *B.* **45**, 2256. — Bei der Zersetzung mit Wasser gibt nicht destilliertes Dichlorid ausschließlich l-Isocamphersäure, destilliertes Dichlorid daneben d-Camphersäure (ASCHAN, HAVULINNA, *C.* **1918 II**, 954; O. ASCHAN, Naphtenverbindungen, Terpene und Campherarten [Berlin-Leipzig 1929], S. 59, 60). Nicht destilliertes Dichlorid liefert mit konz. Ammoniak bei 0° ausschließlich [l-Isocamphersäure]-diamid (B.).

[l-Isocamphersäure]-β-amid, **β-Isocampheramidsäure** $C_{10}H_{17}O_3N = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CH_3)(CO\cdot NH_2) \\ | \\ H_2C\text{——}CH(CO_2H) \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)_2$. *B.* Durch Verseifung von [l-Isocamphersäure]-α-methylester-β-amid mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (NOYES, KNIGHT, *Am. Soc.* **32**, 1671; N., NICKELL, *Am. Soc.* **36**, 123). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 165—166°. — Gibt bei der Einw. von Natriumhypobromit-Lösung linksdrehende 5-Amino-1.1.5-trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2).

[l-Isocamphersäure]-α-methylester-β-amid $C_{11}H_{19}O_3N$ = $H_2C{\cdot}C(CH_3)(CO{\cdot}NH_2)\rangle C(CH_3)_2$ / H_2C——$CH(CO_2{\cdot}CH_3)$. *B.* Aus [l-Isocamphersäure]-α-methylester durch Umsetzen mit Phosphorpentachlorid und Behandeln des entstandenen Chlorids mit Ammoniak (Noyes, Knight, *Am. Soc.* **32**, 1671; N., Nickell, *Am. Soc.* **36**, 123). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 157°; $[\alpha]_D$: —60,0° (in Alkohol; p = 10) (N., K.). — Liefert bei der Verseifung mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge [l-Isocamphersäure]-β-amid (N., K.; N., Ni.) und etwas [d-Camphersäure]-imid (N., Ni.).

[l-Isocamphersäure]-β-methylester-α-amid $C_{11}H_{19}O_3N$ = $H_2C{\cdot}C(CH_3)(CO_2{\cdot}CH_3)\rangle C(CH_3)_2$ / H_2C——$CH(CO{\cdot}NH_2)$. *B.* Aus [l-Isocamphersäure]-β-methylester durch Umsetzen mit Phosphorpentachlorid und Behandeln des entstandenen Chlorids mit Ammoniak bei —10° (Noyes, Littleton, *Am. Soc.* **35**, 78; N., Skinner, *Am. Soc.* **39**, 2698). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 127—128° (korr.); $[\alpha]_D^{25}$: —55,4° (in absol. Alkohol; p = 10,5); schwer löslich in Äther (N., Sk.). — Gibt mit Natriumhypobromit-Lösung linksdrehenden 3-Amino-1.2.2-trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-methylester (N., L.; N., Sk.).

[l-Isocamphersäure]-diamid $C_{10}H_{18}O_2N_2$ = $H_2C{\cdot}C(CH_3)(CO{\cdot}NH_2)\rangle C(CH_3)_2$ / H_2C——$CH(CO{\cdot}NH_2)$. *B.* Durch Einw. von konz. Ammoniak auf [l-Isocamphersäure]-dichlorid bei 0° (Bredt, *B.* **45**, 1424). Neben [d-Camphersäure]-α-nitril bei der Einw. von konz. Ammoniak auf [d-Camphersäure]-dichlorid bei 0° (B., *B.* **45**, 1422). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei. Schmilzt wasserhaltig bei 132°, wasserfrei bei 160°. — Gibt bei der trocknen Destillation oder beim Kochen mit alkoh. Kalilauge [d-Camphersäure]-imid. Liefert mit Alkalihypobromit-Lösung eine Verbindung vom Schmelzpunkt 158—159°, die sich leicht zersetzt. Liefert mit Natriumnitrit und konz. Salpetersäure l-Isocamphersäure.

4-Brom-l-isocamphersäure $C_{10}H_{15}O_4Br$ = $H_2C{\cdot}C(CH_3)(CO_2H)\rangle C(CH_3)_2$ / $BrHC$——$CH(CO_2H)$. *B.* Neben 4-Brom-d-camphersäure beim Erhitzen von Dehydro-d-camphersäure mit konz. Bromwasserstoffsäure auf 100° im Einschlußrohr (Bredt, *A.* **395**, 53). — Krystalle (aus Essigester). F: 232°. Unlöslich in siedendem Benzol. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure in Eisessig l-Isocamphersäure (B., *A.* **395**, 56). Bei längerem Kochen der wäßr. Lösung des neutralen Natriumsalzes entstehen 4-Oxy-isocamphersäure und Camphonensäure (S. 32) (B., *A.* **395**, 59; *J. pr.* [2] **87**, 9).

β) ***Inakt. 1.2.2-Trimethyl-trans-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3), dl-Isocamphersäure*** $C_{10}H_{16}O_4$ = $H_2C{\cdot}C(CH_3)(CO_2H)\rangle C(CH_3)_2$ / H_2C——$CH(CO_2H)$ *(S. 763)*. *B.* Durch Reduktion von 4-Brom-dl-isocamphersäure mit Zinkstaub und Salzsäure in Eisessig (Bredt, *A.* **395**, 57; vgl. Komppa, *A.* **370**, 225, 229). — Krystalle (aus Wasser). F: 191° (B.).

4-Brom-dl-isocamphersäure $C_{10}H_{15}O_4Br$ = $H_2C{\cdot}C(CH_3)(CO_2H)\rangle C(CH_3)_2$ / $BrHC$——$CH(CO_2H)$. *B.* Neben geringen Mengen 4-Brom-dl-camphersäure(?) beim Erhitzen von Dehydro-dl-camphersäure mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 100° im Einschlußrohr (Bredt, *A.* **395**, 55; vgl. Komppa, *B.* **36**, 4334; *A.* **370**, 225). — Krystalle (aus Essigester). F: 239—240°. Unlöslich in Benzol. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure in Eisessig dl-Isocamphersäure.

8. ***1.1.4-Trimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(2.4), Isofenchocamphersäure, Fenchocamphersäure*** („Isofenchosäure") $C_{10}H_{16}O_4$ = $(CH_3)_2C{\cdot}CH_2$ / $HO_2C{\cdot}HC{\cdot}CH_2\rangle C(CH_3){\cdot}CO_2H$. Zur Bezeichnung „Fenchocamphersäure" vgl. Nametkin, Chuchrikowa, *Ж.* **47**, 425 Anm.; *C.* **1916** I, 885; N., *Ж.* **47**, 1593; *C.* **1916** II, 254; *J. pr.* [2] **106**, 38 Anm. Zur Konstitution und Konfiguration der nachstehend beschriebenen Verbindungen vgl. Aschan, *A.* **387**, 19; Sandelin, *A.* **396**, 285.

a) ***1.1.4-Trimethyl-cis-cyclopentan-dicarbonsäure-(2.4), cis-Isofenchocamphersäure, cis-Fenchocamphersäure*** $C_{10}H_{16}O_4$ = $(CH_3)_2C{\cdot}CH_2$ / $HO_2C{\cdot}HC{\cdot}CH_2\rangle C(CH_3){\cdot}CO_2H$.

a) Linksdrehende 1.1.4-Trimethyl-cis-cyclopentan-dicarbonsäure-(2.4), l-cis-Isofenchocamphersäure, l-cis-Fenchocamphersäure $C_{10}H_{16}O_4$ = $(CH_3)_2C{\cdot}CH_2$ / $HO_2C{\cdot}HC{\cdot}CH_2$ \ $C(CH_3){\cdot}CO_2H$ *(S. 764).* *B.* Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von linksdrehendem Fenchan (Ergw. Bd. V, S. 48) mit Salpetersäure (D: 1,075) auf 135—140° (NAMETKIN, Ж. **47**, 1599; *C.* **1916** II, 253). Durch Oxydation von linksdrehendem δ-Fenchen (Ergw. Bd. V, S. 80) mit Kaliumpermanganat-Lösung (N., RUSHENZEWA, Ж. **48**, 452; **51**, 153; *C.* **1923** I, 1501; III, 756; N., *J. pr.* [2] **106**, 37; QVIST, *A.* **417**, 319). Aus l-trans-Isofenchocamphersäure (S. 337) beim Erhitzen mit Eisessig und konz. Salzsäure auf 180—200° (SANDELIN, *A.* **396**, 322). — Prismen (aus Wasser). F: 159—160° (N., R.; N.), 158—159° (S., *A.* **396**, 298), 157—157,5° (Qv.). $[\alpha]_D^n$: —14,5° (in Alkohol; p = 9,3) (S.). Bei 25° lösen sich 1,4 g in 100 g Wasser (S.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4{,}9\times10^{-5}$ (aus der Leitfähigkeit in Wasser) (S.). — Lagert sich beim Erhitzen mit Eisessig und konz. Salzsäure auf 180—200° oder beim Überführen in das Dichlorid und nachfolgenden Kochen mit Natronlauge teilweise in l-trans-Isofenchocamphersäure um (S., *A.* **396**, 319, 322; vgl. dazu ASCHAN, HAVULINNA, *C.* **1918** II, 953; O. ASCHAN, Naphtenverbindungen, Terpene und Campherarten [Berlin-Leipzig 1929], S. 59, 89). Liefert beim Umsetzen mit Phosphorpentachlorid, Bromieren, Kochen des entstandenen Bromisofenchocamphersäuredichlorids mit Alkohol, Erhitzen der so erhaltenen Ester mit Chinolin auf 175—180° und Verseifen mit alkoh. Kalilauge d-Dehydroisofenchocamphersäure (TOIVONEN, *A.* **419**, 178, 190). Gibt bei der Einw. von Acetylchlorid l-cis-Isofenchocamphersäureanhydrid (Syst. No. 2476) (S., *A.* **396**, 299; N., Ж. **47**, 1600; *C.* **1916** II, 253). Beim Erhitzen des neutralen Ammoniumsalzes auf 190—200° erhält man [l-cis-Isofenchocamphersäure]-imid (Syst. No. 3202) und geringe Mengen des niedrigerschmelzenden Monoamids der l-cis-Isofenchocamphersäure (S., *A.* **396**, 305).

Monomethylester $C_{11}H_{18}O_4 = (CH_3)_2C_5H_5(CO_2H){\cdot}CO_2{\cdot}CH_3$. *B.* Durch Einw. von Natriummethylat auf [l-cis-Isofenchocamphersäure]-anhydrid (SANDELIN, *A.* **396**, 302). — Öl. Erstarrt beim Abkühlen nicht. Zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum.

Dimethylester $C_{12}H_{20}O_4 = (CH_3)_2C_5H_5(CO_2{\cdot}CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der l-cis-Isofenchocamphersäure und Methyljodid (SEMMLER, MAYER, *B.* **44**, 2011). Beim Kochen von l-cis-Isofenchocamphersäure mit methylalkoholischer Schwefelsäure (SANDELIN, *A.* **396**, 301). — Flüssigkeit von schwach himbeerartigem Geruch. Kp_{14}: 131—132°; D^{20}: 1,0515; n_D: 1,4540; α_D: —19° (unverd.) (SE., M.). Kp_{780}: 253—255°; D_4^{25}: 1,0470; n_D^{15}: 1,4539; $[\alpha]_D^{15}$: —19,06° (SA.). — Verhalten bei der Verseifung mit methylalkoholischer Kalilauge: SA., *A.* **396**, 303.

Monoäthylester $C_{12}H_{20}O_4 = (CH_3)_2C_5H_5(CO_2H){\cdot}CO_2{\cdot}C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Natriumäthylat auf [l-cis-Isofenchocamphersäure]-anhydrid (SANDELIN, *A.* **396**, 304). — Öl. Erstarrt nicht beim Abkühlen. Zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum.

Diäthylester $C_{14}H_{24}O_4 = (CH_3)_2C_5H_5(CO_2{\cdot}C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von l-cis-Isofenchocamphersäure mit alkoh. Schwefelsäure (SANDELIN, *A.* **396**, 303). — Flüssigkeit von schwachem himbeerartigem Geruch. Kp_{780}: 270—272°. D_4^{25}: 1,0073. n_D^{15}: 1,4493. $[\alpha]_D^{15}$: —11,16° (unverd.) — Wird durch alkoh. Ammoniak bei 150—155° nicht verändert; gibt mit wäßr. Ammoniak bei 180—190° die beiden Monoamide der l-cis-Isofenchocamphersäure.

Dichlorid $C_{10}H_{14}O_2Cl_2 = (CH_3)_2C_5H_5(COCl)_2$. Kp_{12-13}: 127—130° (SANDELIN, *A.* **396**, 304). — Gibt mit 25%igem Ammoniak das höherschmelzende Monoamid (S.). Beim Kochen mit Natronlauge entsteht ein Gemisch von l-cis- und l-trans-Isofenchocamphersäure (S., *A.* **396**, 322; vgl. dazu ASCHAN, HAVULINNA, *C.* **1918** II, 953; O. ASCHAN, Naphtenverbindungen, Terpene und Campherarten [Berlin-Leipzig 1929], S. 59, 89).

Niedrigerschmelzendes Monoamid $C_{10}H_{17}O_3N = (CH_3)_2C_5H_5(CO_2H){\cdot}CO{\cdot}NH_2$. Zur Konstitution vgl. SANDELIN, *A.* **396**, 301. — *B.* Aus [l-cis-Isofenchocamphersäure]-imid beim Behandeln mit konz. Ammoniak und beim Kochen mit 1 Mol Natronlauge (SANDELIN, *A.* **396**, 308). Neben dem höherschmelzenden Monoamid beim Erhitzen von [l-cis-Isofenchocamphersäure]-diäthylester mit wäßr. Ammoniak auf 180—190° (S., *A.* **396**, 305). — Nadeln (aus Wasser). F: 180—181°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Wasser, schwer in Benzol, unlöslich in Äther und Petroläther. $[\alpha]_D^{15}$: —8,7° (in Alkohol; p = 8,6).

Höherschmelzendes Monoamid $C_{10}H_{17}O_3N = (CH_3)_2C_5H_5(CO_2H){\cdot}CO{\cdot}NH_2$. Zur Konstitution vgl. SANDELIN, *A.* **396**, 301. — *B.* Durch Einw. von Ammoniakgas auf [l-cis-Isofenchocamphersäure]-anhydrid in Äther (S., *A.* **396**, 306). Neben dem niedrigerschmelzenden Monoamid beim Erhitzen von [l-cis-Isofenchocamphersäure]-diäthylester mit wäßr. Ammoniak auf 180—190° (S., *A.* **396**, 305). Bei der Einw. von wäßr. Ammoniak auf [l-cis-Isofenchocamphersäure]-dichlorid (S., *A.* **396**, 305, 306). — Krystalle (aus Petroläther + Essigester). F: 220° (Zers.) (Bad 210°). $[\alpha]_D^{25}$: —11,2° (in Alkohol; p = 1,7). Leicht löslich in Eisessig, Chloroform, Aceton, Alkohol und siedendem Essigester, schwer in Benzol und Tetrachlor-

kohlenstoff, unlöslich in Äther und Petroläther; in Wasser schwerer löslich als das niedrigerschmelzende Monoamid. — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt [l-cis-Isofenchocamphersäure]-anhydrid.

β) Rechtsdrehende 1.1.4-Trimethyl-cis-cyclopentan-dicarbonsäure-(2.4), d-cis-Isofenchocamphersäure, d-cis-Fenchocamphersäure $C_{10}H_{16}O_4$ =
(S. 764). *B.* Aus rechtsdrehendem Isofenchylalkohol durch Oxydation mit Kaliumpermanganat (SANDELIN, *A.* **396**, 311). — Prismen (aus Wasser). F: 158—159°; $[\alpha]_D^{16.5}$: +14,6° (in Alkohol; p = 8,3) (S.). Bei 25° lösen sich 1,4 g in 100 g Wasser; schwer löslich in Benzol, Petroläther und Schwefelkohlenstoff, leicht in Eisessig, Chloroform, Alkohol und Äther (S.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4{,}9 \times 10^{-5}$ (aus der Leitfähigkeit in Wasser) (S.). — Liefert beim Umsetzen mit Phosphorpentachlorid, Bromieren, Kochen des entstandenen Bromisofenchocamphersäuredichlorids mit Alkohol, Erhitzen der so erhaltenen Ester mit Chinolin auf 175—180° und Verseifen mit alkoh. Kalilauge l-Dehydroisofenchocamphersäure (TOIVONEN, *A.* **419**, 178, 190).

Monomethylester $C_{11}H_{18}O_4 = (CH_3)_2C_5H_5(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Anhydrid durch Einw. von Natriummethylat (SANDELIN, *A.* **396**, 312). — Öl.

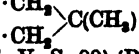
Dimethylester $C_{12}H_{20}O_4 = (CH_3)_2C_5H_5(CO_2 \cdot CH_3)_2$. Kp_{764}: 253—255°; D_4^{20}: 1,0484; n_D^{20}: 1,4517; $[\alpha]_D^{21}$: +19,17° (unverd.) (SANDELIN, *A.* **396**, 312).

Monoäthylester $C_{12}H_{20}O_4 = (CH_3)_2C_5H_5(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Anhydrid der d-cis-Isofenchocamphersäure mit Natriumäthylat (SANDELIN, *A.* **396**, 313). — Öl.

Diäthylester $C_{14}H_{24}O_4 = (CH_3)_2C_5H_5(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kochen von d-cis-Isofenchocamphersäure mit alkoh. Schwefelsäure (SANDELIN, *A.* **396**, 312). — Kp_{764}: 269—271°. D_4^{20}: 1,0067. n_D^{20}: 1,4466. $[\alpha]_D^{20}$: +11,52° (unverd.).

Niedrigerschmelzendes Monoamid $C_{10}H_{17}O_3N = (CH_3)_2C_5H_5(CO_2H) \cdot CO \cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. SANDELIN, *A.* **396**, 301. — *B.* Durch Kochen von [d-cis-Isofenchocamphersäure]-imid mit Natronlauge (S., *A.* **396**, 314). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser). F: 180—181°. $[\alpha]_D^{17}$: +8,9° (in Alkohol; p = 8,6). Leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther und Petroläther.

Höherschmelzendes Monoamid $C_{10}H_{17}O_3N = (CH_3)_2C_5H_5(CO_2H) \cdot CO \cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. SANDELIN, *A.* **396**, 301. — Krystalle (aus Essigester + Petroläther). F: 220° (S., *A.* **396**, 313). $[\alpha]_D^{20}$: +11,0° (in Alkohol; p = 1,5). Leicht löslich in Eisessig, Chloroform und Aceton, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther und Petroläther.

γ) Inakt. 1.1.4-Trimethyl-cis-cyclopentan-dicarbonsäure-(2.4), dl-cis-Isofenchocamphersäure, dl-cis-Fenchocamphersäure $C_{10}H_{16}O_4$ = 
(S. 764). *B.* Bei der Oxydation von inakt. *δ*-Fenchen (Ergw. Bd. V, S. 80) (ROSCHIER, *Ann. Acad. Sci. Fenn.* [A] 10, No. 1, S. 77; *C.* **1919** I, 730; KOMPPA, ROSCHIER, *A.* **470**, 153; QVIST, *A.* **417**, 282, 303) und von Ozonspaltungsprodukten des *δ*-Fenchens (R.; K., R.) mit Kaliumpermanganat in Wasser. Bei der Oxydation von inakt. Isofenchylalkohol mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung (ASCHAN, *A.* **387**, 50; R., *Ann. Acad. Sci. Fenn.* [A] 10, Nr. 1, S. 82; K., R., *A.* **470**, 156). — Prismen oder Blätter (aus Wasser). F: 175° (A., *A.* **387**, 51), 174—175° (SANDELIN, *A.* **396**, 316; TOIVONEN, *A.* **419**, 202), 173—174° (R.; K., R.). 100 g Wasser lösen bei 22—25° 0,22 g (A.; S.); schwer löslich in Alkohol, siedendem Benzol und siedendem Äther, unlöslich in Petroläther (A.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4{,}9 \times 10^{-5}$ (aus der Leitfähigkeit in Wasser) (S.). — Geht bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck oder bei der Einw. von Acetylchlorid in dl-cis-Isofenchocamphersäureanhydrid (Syst. No. 2476) über (A., *A.* **387**, 51, 53). Lagert sich beim Erhitzen mit Eisessig und konz. Salzsäure auf 180° (A., *A.* **387**, 56) oder beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid und Zersetzen des entstandenen Dichlorids mit Wasser (A., HAVULINNA, *C.* **1918** II, 954; ASCHAN, Naphtenverbindungen, Terpene und Campherarten [Berlin-Leipzig 1929], S. 59) teilweise in dl-trans-Isofenchocamphersäure um. Liefert bei aufeinanderfolgender Einw. von Phosphorpentachlorid und Brom und Behandlung des Reaktionsprodukts mit 95%iger Ameisensäure die 2-Brom-1.1.4-trimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(2.4) vom Schmelzpunkt 209—210° (S. 337) und geringere Mengen der 2-Brom-1.1.4-trimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(2.4) vom Schmelzpunkt 160—162° (S. 339) (A., *A.* **387**, 58, 61). Liefert beim Umsetzen mit Phosphorpentachlorid, Bromieren, Kochen des entstandenen Bromisofenchocamphersäuredichlorids mit Alkohol, Erhitzen der so erhaltenen Ester mit Chinolin auf 175—180° und Verseifen mit alkoh. Kalilauge dl-Dehydroisofenchocamphersäure (TOIVONEN, *A.* **419**, 178, 190; vgl. A., *A.* **387**, 73). — Ammoniumsalz.

Tafeln (A., *A.* **387**, 52). — $CaC_{10}H_{14}O_4$ (bei 105—110°). Krystalle (A.). Leicht löslich in Wasser. Gibt bei der trocknen Destillation ein öliges Produkt.

Monomethylester $C_{11}H_{18}O_4 = (CH_3)_2C_5H_5(CO_2H)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Prismen (aus verd. Methanol). F: 72—74° (ASCHAN, *A.* **387**, 55).

Dimethylester $C_{12}H_{20}O_4 = (CH_3)_2C_5H_5(CO_2\cdot CH_3)_2$. Kp_{760}: 252—253°; D_4^{20}: 1,0490; n_D^{20}: 1,4521 (SANDELIN, *A.* **396**, 317).

Monoäthylester $C_{12}H_{20}O_4 = (CH_3)_2C_5H_5(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben dem Diäthylester beim Erwärmen von dl-cis-Isofenchocamphersäureanhydrid mit alkoh. Salzsäure (ASCHAN, *A.* **387**, 55). Durch Behandlung von dl-cis-Isofenchocamphersäureanhydrid mit Natriumäthylat-Lösung (SANDELIN, *A.* **396**, 317). — Ölig. Siedet unter teilweiser Zersetzung bei 289—292° (A.).

Diäthylester $C_{14}H_{24}O_4 = (CH_3)_2C_5H_5(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von alkoh. Salzsäure auf dl-cis-Isofenchocamphersäure (SANDELIN, *A.* **396**, 317) oder auf dl-cis-Isofenchocamphersäureanhydrid (ASCHAN, *A.* **387**, 54). — Kp_{773}: 267—269° (S.); Kp: 267—268° (A.). D_4^{20}: 1,0054; n_D^{21}: 1,4463 (A.).

Niedrigerschmelzendes Monoamid $C_{10}H_{17}O_3N = (CH_3)_2C_5H_5(CO_2H)\cdot CO\cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. SANDELIN, *A.* **396**, 301. — Prismen (aus Wasser). F: 194—195° (S., *A.* **396**, 319). Leicht löslich in Eisessig und Alkohol, löslich in warmem Essigester, unlöslich in Äther und Petroläther.

Höherschmelzendes Monoamid $C_{10}H_{17}O_3N = (CH_3)_2C_5H_5(CO_2H)\cdot CO\cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. SANDELIN, *A.* **396**, 301. — Krystalle (aus Essigester + Petroläther). F: 208° (S., *A.* **396**, 318). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, löslich in Essigester und Chloroform, unlöslich in Äther und Petroläther.

2-Brom-1.1.4-trimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(2.4) vom Schmelzpunkt 209—210°, α-Brom-dl-cis-isofenchocamphersäure $C_{10}H_{15}O_4Br$ = $(CH_3)_2C\cdot CH_2$ / $HO_2C\cdot BrC\cdot CH_2$ > $C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Umsetzung von dl-cis-Isofenchocamphersäure mit Phosphorpentachlorid und mit Brom und Behandlung des Reaktionsproduktes mit 95%iger Ameisensäure, neben einem Stereoisomeren vom Schmelzpunkt 160—162° (S. 339) (ASCHAN, *A.* **387**, 58). — Krystalle (aus Ameisensäure oder verd. Aceton). F: 209—210°. — Liefert bei der Reduktion mit Zink und Eisessig dl-cis-Isofenchocamphersäure und geringe Mengen dl-trans-Isofenchocamphersäure (A., *A.* **387**, 62). Gibt beim Erwärmen mit Sodalösung oder Barytwasser Isofencholauronolsäure (S. 33), 1.1.4-Trimethyl-cyclopentanol-(2)-dicarbonsäure-(2.4) und dl-Dehydroisofenchocamphersäure (S. 346) (A., *A.* **387**, 63, 66). Liefert beim Erhitzen mit Chinolin auf 160° Isofenchocamphansäure (Syst. No. 2619) (A., *A.* **387**, 70).

Diäthylester $C_{14}H_{23}O_4Br$ = $(CH_3)_2C\cdot CH_2$ / $C_2H_5\cdot O_2C\cdot BrC\cdot CH_2$ > $C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_5: 155—156°; D_{15}^{15}: 1,2425 (ASCHAN, *A.* **387**, 60). — Gibt beim Erhitzen mit Chinolin auf 175—180° dl-Dehydroisofenchocamphersäurediäthylester (A., *A.* **387**, 73).

3-Brom-1.1.4-trimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(2.4), β-Brom-dl-cis-isofenchocamphersäure $C_{10}H_{15}O_4Br$ = $(CH_3)_2C—CH_2$ / $HO_2C\cdot HC\cdot CHBr$ > $C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Dehydroisofenchocamphersäure (S. 346) und Bromwasserstoff in Eisessig bei 120°, neben einem nicht rein erhaltenen Stereoisomeren (TOIVONEN, *A.* **419**, 180, 201). — Nadeln (aus Eisessig). F: 267° (Zers.). Sehr wenig löslich in Eisessig. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Chlorwasserstoff in siedendem Eisessig dl-cis-Isofenchocamphersäure.

b) ***1.1.4-Trimethyl-trans-cyclopentan-dicarbonsäure-(2.4), trans-Isofenchocamphersäure, trans-Fenchocamphersäure*** $C_{10}H_{16}O_4$ = $(CH_3)_2C\cdot CH_2$ / $HO_2C\cdot HC\cdot CH_2$ > $C(CH_3)\cdot CO_2H$.

a) ***Linksdrehende 1.1.4-Trimethyl-trans-cyclopentan-dicarbonsäure-(2.4), l-trans-Isofenchocamphersäure, l-trans-Fenchocamphersäure***

$C_{10}H_{16}O_4$ = $(CH_3)_2C\cdot CH_2$ / $HO_2C\cdot HC\cdot CH_2$ > $C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus l-cis-Isofenchocamphersäure beim Erhitzen mit Eisessig und konz. Salzsäure auf 180—200° oder beim Verseifen des Dichlorids mit Natronlauge (SANDELIN, *A.* **396**, 319, 322). — Prismen (aus Wasser). F: 149—150°; $[\alpha]_D^{15}$: −4,2° (in Alkohol; p = 10) (S.). 100 g Wasser lösen bei 25° 0,46 g; leicht löslich in Alkohol,

Äther und siedendem Wasser, löslich in Eisessig, unlöslich in Benzol, Petroläther und Schwefelkohlenstoff (S.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25° (aus der Leitfähigkeit in Wasser): $4{,}2\times10^{-5}$ (S.). — Geht beim Erhitzen mit Eisessig und konz. Salzsäure auf 180—200° teilweise in l-cis-Isofenchocamphersäure über (S., *A.* **396**, 322). Liefert beim Umsetzen mit Phosphorpentachlorid, Bromieren, Kochen des entstandenen Bromisofenchocamphersäuredichlorids mit Alkohol, Erhitzen der so erhaltenen Ester mit Chinolin auf 175° bis 180° und Verseifen mit alkoh. Kalilauge d-Dehydroisofenchocamphersäure (Toivonen, *A.* **419**, 178, 190).

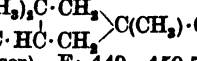
Dimethylester $C_{12}H_{20}O_4 = (CH_3)_2C_5H_5(CO_2\cdot CH_3)_2$. Kp_{757}: 248—249°; Kp_8: 115—117°; D_4^{20}: 1,0471; n_D^{20}: 1,4519; $[\alpha]_D^{20}$: +1,18° (unverd.) (Sandelin, *A.* **396**, 324).

Diäthylester $C_{14}H_{24}O_4 = (CH_3)_2C_5H_5(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Kp_{750}: 266—267°; Kp_{14}: 142—144°; D_4^{20}: 1,0053; n_D^{20}: 1,4465; $[\alpha]_D^{20}$: +0,99° (unverd.) (Sandelin, *A.* **396**, 324).

Niedrigerschmelzendes Monoamid $C_{10}H_{17}O_3N = (CH_3)_2C_5H_5(CO_2H)\cdot CO\cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. Sandelin, *A.* **396**, 301. — *B.* Durch Kochen des Diamids mit 1 Mol Natronlauge (S., *A.* **396**, 328). — Nadeln (aus Chloroform oder Essigester). F: 179—180°. $[\alpha]_D^{17}$: −9,6° (in Alkohol; p = 1,7). Löslich in Alkohol und in warmem Chloroform, Essigester und Wasser, unlöslich in Äther und Petroläther.

Höherschmelzendes Monoamid $C_{10}H_{17}O_3N = (CH_3)_2C_5H_5(CO_2H)\cdot CO\cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. Sandelin, *A.* **396**, 301. — *B.* Neben dem Diamid bei der Einw. von Ammoniak auf das (nicht näher beschriebene) Dichlorid der l-trans-Isofenchocamphersäure (S., *A.* **396**, 327). — Nadeln (aus Essigester). F: 210—211°. $[\alpha]_D^{18}$: −7,9° (in Alkohol; p = 1,7). Schwer löslich in Benzol, Chloroform und Essigester, unlöslich in Äther und Petroläther.

Diamid $C_{10}H_{18}O_2N_2 = (CH_3)_2C_5H_5(CO\cdot NH_2)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle mit 1 H_2O (aus Essigester). F: 95—97°; zersetzt sich langsam bei 100°, rasch bei 120—130° unter Abspaltung von Ammoniak (Sandelin, *A.* **396**, 325). $[\alpha]_D^{17}$: +6,4° (in Alkohol; p = 6,6). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig und Essigester, schwer in Äther, unlöslich in Petroläther. — Gibt bei der Verseifung mit 1 Mol Natronlauge das niedrigerschmelzende Monoamid.

*β) **Rechtsdrehende 1.1.4-Trimethyl-trans-cyclopentan-dicarbonsäure-(2.4), d-trans-Isofenchocamphersäure, d-trans-Fenchocamphersäure*** $C_{10}H_{16}O_4 =$  . *B.* analog l-trans-Isofenchocamphersäure. — Prismen (aus Wasser). F: 149—150,5° (Sandelin, *A.* **396**, 329). $[\alpha]_D^{20}$: +4,2° (in Alkohol; p = 9,3) (S.). 100 g Wasser lösen bei 25° 0,46 g; leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol, unlöslich in Petroläther und Schwefelkohlenstoff (S.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25° (aus der Leitfähigkeit in Wasser): $4{,}19\times10^{-5}$ (S.). — Liefert beim Umsetzen mit Phosphorpentachlorid, Bromieren, Kochen des entstandenen Bromisofenchocamphersäuredichlorids mit Alkohol, Erhitzen der so erhaltenen Ester mit Chinolin auf 175° bis 180° und Verseifen mit alkoh. Kalilauge l-Dehydroisofenchocamphersäure (Toivonen, *A.* **419**, 178, 190).

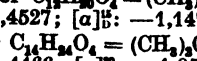
Dimethylester $C_{12}H_{20}O_4 = (CH_3)_2C_5H_5(CO_2\cdot CH_3)_2$. Kp_{757}: 248—249°; Kp_8: 115—117°; D_4^{20}: 1,0467; n_D^{20}: 1,4527; $[\alpha]_D^{18}$: −1,14° (unverdünnt) (Sandelin, *A.* **396**, 329).

Diäthylester $C_{14}H_{24}O_4 = (CH_3)_2C_5H_5(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Kp_{750}: 266—267°; Kp_{12}: 138—140°; D_4^{20}: 1,0057; n_D^{20}: 1,4466; $[\alpha]_D^{20}$: −1,05° (unverdünnt) (Sandelin, *A.* **396**, 330).

Niedrigerschmelzendes Monoamid $C_{10}H_{17}O_3N = (CH_3)_2C_5H_5(CO_2H)\cdot CO\cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. Sandelin, *A.* **396**, 301. — Nadeln. F: 179—180° (S., *A.* **396**, 331). $[\alpha]_D^{17}$: +9,7° (in Alkohol; p = 1,7). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther, Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff.

Höherschmelzendes Monoamid $C_{10}H_{17}O_3N = (CH_3)_2C_5H_5(CO_2H)\cdot CO\cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. Sandelin, *A.* **396**, 301. — Nadeln oder Prismen (aus Essigester). F: 210—211° (S., *A.* **396**, 331). $[\alpha]_D^{20}$: +8,0° (in Alkohol; p = 1,6). Unlöslich in Äther und Petroläther.

Diamid $C_{10}H_{18}O_2N_2 = (CH_3)_2C_5H_5(CO\cdot NH_2)_2$. Krystalle mit 1 H_2O (aus Essigester). F: 95—96°; zersetzt sich langsam bei 100°, rasch bei 120—130° (Sandelin, *A.* **396**, 330). $[\alpha]_D^{17}$: −6,2° (in Alkohol; p = 6). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Äther, unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther.

*γ) **Inakt. 1.1.4-Trimethyl-trans-cyclopentan-dicarbonsäure-(2.4), dl-trans-Isofenchocamphersäure, dl-trans-Fenchocamphersäure*** $C_{10}H_{16}O_4 =$  . *B.* Aus dl-cis-Isofenchocamphersäure beim Erhitzen mit Eisessig und konz. Salzsäure auf 180° (Aschan, *A.* **387**, 56) oder bei der Überführung in das

Dichlorid und nachfolgenden Zersetzung mit Wasser (A., HAVULINNA, *C.* **1918** II, 954; O. ASCHAN, Naphtenverbindungen, Terpene und Campherarten [Berlin-Leipzig 1929], S. 59). Aus gleichen Teilen d- und l-trans-Isofenchocamphersäure in Wasser (SANDELIN, *A.* **396**, 321). — Krystalle. F: 173—174° (S., *A.* **396**, 321, 332). 100 g Wasser lösen bei 25° 0,18 g (S.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25° (aus der Leitfähigkeit in Wasser): $4{,}2 \times 10^{-5}$ (S.). — Bei der Überführung in das Dichlorid und nachfolgenden Zersetzung mit Wasser erfolgt teilweise Umlagerung in dl-cis-Isofenchocamphersäure (A., H.; A., Naphtenverbindungen, S. 59). Liefert beim Umsetzen mit Phosphorpentachlorid, Bromieren, Kochen des entstandenen Bromisofenchocamphersäuredichlorids mit Alkohol, Erhitzen der so erhaltenen Ester mit Chinolin auf 175—180° und Verseifen mit alkoh. Kalilauge dl-Dehydroisofenchocamphersäure (TOIVONEN, *A.* **419**, 178, 190).

Dimethylester $C_{12}H_{20}O_4 = (CH_3)_2C_5H_5(CO_2 \cdot CH_3)_2$. Kp_{757}: 247—248°; Kp_{10}: 115—118°; D_4^{20}: 1,0448; $n_D^{15.5}$: 1,4518 (SANDELIN, *A.* **396**, 332).

Diäthylester $C_{14}H_{24}O_4 = (CH_3)_2C_5H_5(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Kp_{750}: 264—265°; Kp_{14}: 139—140°; D_4^{20}: 1,0035; n_D^{15}: 1,4458 (SANDELIN, *A.* **396**, 333).

Niedrigerschmelzendes Monoamid $C_{10}H_{17}O_3N = (CH_3)_2C_5H_5(CO_2H) \cdot CO \cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. SANDELIN, *A.* **396**, 301. — Nadeln mit 1 $CHCl_3$ (aus Chloroform); F: 151° bis 152°; verliert das Chloroform bei 100° oder im Vakuum und schmilzt dann bei 155—156°; krystallwasserhaltige(?) Tafeln (aus Wasser); F: 155—156° (S., *A.* **396**, 335). Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Chloroform, Essigester und warmem Wasser.

Höherschmelzendes Monoamid $C_{10}H_{17}O_3N = (CH_3)_2C_5H_5(CO_2H) \cdot CO \cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. SANDELIN, *A.* **396**, 301. — Nadeln (aus Essigester), Prismen (aus Wasser). F: 205° (S., *A.* **396**, 334). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und warmem Chloroform, unlöslich in Äther und Petroläther.

Diamid $C_{10}H_{18}O_2N_2 = (CH_3)_2C_5H_5(CO \cdot NH_2)_2$. Krystalle (aus Essigester). F: 202—204° (Zers.) (SANDELIN, *A.* **396**, 333, 334). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und siedendem Essigester, schwer in Petroläther, Chloroform und Benzol.

2-Brom-1.1.4-trimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(2.4) vom Schmelzpunkt 160—162°, a-Brom-dl-trans-isofenchocamphersäure $C_{10}H_{15}O_4Br$ = $(CH_3)_2C \cdot CH_2$ / $HO_2C \cdot BrC \cdot CH_2$ > $C(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Neben 2-Brom-1.1.4-trimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(2.4) vom Schmelzpunkt 209—210° bei aufeinanderfolgender Einw. von Phosphorpentachlorid und Brom auf dl-cis-Isofenchocamphersäure und Behandlung des Reaktionsproduktes mit 95%iger Ameisensäure (ASCHAN, *A.* **387**, 60). — F: 160—162°. — Liefert beim Erwärmen mit Barytwasser dieselben Reaktionsprodukte wie das Stereoisomere vom Schmelzpunkt 209—210° (S. 337) (A., *A.* **387**, 68).

9. ***1.1.2-Trimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(3.5), Isocamphocampher-säure*** $C_{10}H_{16}O_4$ = $(CH_3)_2C \cdot CH(CO_2H)$ / $CH_2 \cdot HC \cdot CH(CO_2H)$ > CH_2. *B.* Durch Oxydation eines Gemisches von höherschmelzendem und niedrigerschmelzendem Isocamphon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 87) mit 2%iger alkal. Permanganat-Lösung bei 70° (NAMETKIN, ABAKUMOWSKAJA, *Ж.* **47**, 421; *C.* **1916** I, 885). — Monokline Krystalle (aus Wasser). F: 178—180°. 100 cm^3 Wasser lösen bei 18° 0,58 g; leicht löslich in Äther, sehr wenig in Benzol und Chloroform, unlöslich in Petroläther. — Fällungsreaktionen: N., A. — $Ag_2C_{10}H_{14}O_4$. Schwer löslich in Wasser.

10. ***Camphencamphersäure*** $C_{10}H_{16}O_4 = C_8H_{14}(CO_2H)_2$ *(S. 764, 765)* s. S. 322.

11. ***Pinophansäure*** $C_{10}H_{16}O_4 = C_8H_{14}(CO_2H)_2$ *(S. 765)* s. S. 324.

7. Dicarbonsäuren $C_{11}H_{18}O_4$.

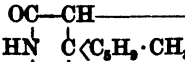
1. ***Äthyl-cyclohexyl-malonsäure*** $C_{11}H_{18}O_4 = H_2C$ < $CH_2 \cdot CH_2$ / $CH_2 \cdot CH_2$ > $CH \cdot C(C_2H_5)(CO_2H)_2$.

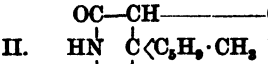
Äthyl-cyclohexyl-cyanessigsäureäthylester $C_{13}H_{21}O_2N = C_6H_{11} \cdot C(C_2H_5)(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Äthylierung von Cyclohexyl-cyanessigsäureäthylester (BAYER & Co., D. R. P. 293163; *C.* **1916** II, 531; *Frdl.* **13**, 799). — Kp_{15}: 155°.

2. ***2-Methyl-cyclohexan-diessigsäure-(1.1)*** $C_{11}H_{18}O_4$ = H_2C < $CH_2 \cdot CH(CH_3)$ / CH_2——CH_2 > $C(CH_2 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Durch Verseifung von 2-Methyl-cyclohexan-bis-cyanessigsäure-(1.1)-imid (Syst. No. 3369) mit 60%iger Schwefelsäure (KON, THORPE,

Soc. **115**, 694). — Blättchen (aus verd. Alkohol), Nadeln (aus Benzol). F: 148°. Schwer löslich in Benzol. — $Ag_2C_{11}H_{16}O_4$.

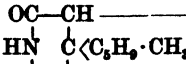
3. ***3-Methyl-cyclohexan-diessigsäure-(1.1)*** $C_{11}H_{18}O_4$ = $H_2C<\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CH_2\\ CH_2\text{———}CH_2\end{matrix}>C(CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Aus 3-Methyl-cyclohexan-bis-cyanessigsäure-(1.1)-imid (Syst. No. 3369) und aus den Verbindungen der Formeln I und II (Syst. No. 3630) durch

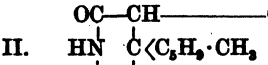
I. 

II. 

Verseifung mit 80%iger Schwefelsäure (Thorpe, Wood, *Soc.* **103**, 1597). — Nadeln (aus sehr verd. Alkohol oder aus Benzol). F: 143°. — Liefert beim Kochen mit Acetylchlorid 3-Methyl-cyclohexan-diessigsäure-(1.1)-anhydrid (Syst. No. 2476). — $Ag_2C_{11}H_{16}O_4$. Krystallpulver.

4. ***4-Methyl-cyclohexan-diessigsäure-(1.1)*** $C_{11}H_{18}O_4$ = $CH_3\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>C(CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Durch Einw. von siedender starker Schwefelsäure auf das Amidnitril der 6-Oxo-2-imino-4.4-[γ-methyl-pentamethylen]-piperidin-dicarbonsäure-(3.5), das Amidnitril und das Dinitril der 2.6-Dioxo-4.4-[γ-methyl-pentamethylen]-

I. 

II. 

piperidin-dicarbonsäure-(3.5) (Syst. No. 3369) und auf die Verbindungen der Formeln I und II (Syst. No. 3630) (Thorpe, Wood, *Soc.* **103**, 1595). — Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). F: 158°. Löslich in Benzol. — Liefert beim Kochen mit Acetylchlorid 4-Methyl-cyclohexan-diessigsäure-(1.1)-anhydrid (Syst. No. 2476). — $Ag_2C_{11}H_{16}O_4$. Krystallinisch.

5. ***1-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-[α-isobuttersäure]-(3), Homofenchonsäure*** $C_{11}H_{18}O_4$ = $\begin{matrix}HO_2C\cdot C(CH_3)\cdot CH_2\\ H_2C\text{———}CH_2\end{matrix}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Der Diäthylester entsteht aus Dehydrohomofenchonsäurediäthylester (S. 348) und Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig; man verseift durch Kochen mit alkoh. Natronlauge (Ruzicka, *B.* **50**, 1370). — Krystalle (aus Wasser). F: 167—168°. — Bei der Destillation des Bleisalzes entstehen hauptsächlich Kohlenwasserstoffe.

Diäthylester $C_{15}H_{26}O_4 = CH_3\cdot C_5H_7(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. o. — Kp_{12}: 150—155° (Ruzicka, *B.* **50**, 1370).

6. ***2.2-Dimethyl-1-äthyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3), α-Äthyl-apocamphersäure*** $C_{11}H_{18}O_4$ = $\begin{matrix}HO_2C\cdot HC\cdot C(CH_3)_2\\ H_2C\text{——}CH_2\end{matrix}>C(C_2H_5)\cdot CO_2H$. cis-Form. *B.* Entsteht neben der nicht näher untersuchten, als Öl erhaltenen trans-Form, wenn man Dehydroäthyl-apocamphersäure (S. 348) mit Bromwasserstoff und Eisessig im Rohr auf 125° erhitzt und das Reaktionsprodukt mit Zinkstaub und Eisessig reduziert; das entstandene Gemisch von cis- und trans-Form behandelt man mit Acetylchlorid und kocht das so erhaltene Anhydrid (Syst. No. 2476) mit verd. Natronlauge (Komppa, Routala, *B.* **44**, 861). — Prismen (aus alkoholhaltigem Wasser). F: 183,5—184°.

7. ***1.2.2.3-Tetramethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3), 3-Methyl-camphersäure*** $C_{11}H_{18}O_4$ = $\begin{matrix}H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2H)\\ H_2C\cdot C(CH_3)(CO_2H)\end{matrix}>C(CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. Nametkin, Brüssowa, *Ж.* **60**, 274; *A.* **459**, 152; Bredt-Savelsberg, Buchkremer, *B.* **64**, 600. — *B.* Durch Oxydation von 4-Methyl-campher (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 91) mit siedender alkal. Permanganat-Lösung (N., Chuchrikowa, *Ж.* **50**, 262; *A.* **432**, 221; vgl. Bredt, *J. pr.* [2] **98**, 100). — Krystallinisch. F: 191° (B.); schmilzt bei 185—186° unter Wasserabspaltung und zeigt gelegentlich den Schmelzpunkt des Anhydrids (205—206°) (N., Ch.). Löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser; 100 cm³ Wasser lösen bei 22° 0,08 g (N., Ch.). — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Behandeln mit Acetylchlorid in Anhydrid (Syst. No. 2476) über (N., Ch.).

Diäthylester $C_{15}H_{26}O_4 = (CH_3)_4C_5H_4(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. $D_4^{18,5}$: 1,0289 (Bredt, *J. pr.* [2] **98**, 100). Mol.-Refr.: B.

Dichlorid $C_{11}H_{16}O_2Cl_2 = (CH_3)_4C_5H_4(COCl)_2$. Kp_{15}: 155° (Bredt, *J. pr.* [2] **98**, 101).

Monoamid $C_{11}H_{19}O_3N = (CH_3)_4C_5H_4(CO_2H)\cdot CO\cdot NH_2$. F: 162—163° (Bredt, *J. pr.* [2] **98**, 101).

8. 2.4-Dimethyl-cyclohexan-diessigsäure-(1.1) $C_{12}H_{20}O_4$ = $CH_3 \cdot HC\langle \begin{matrix} CH_2 \cdot CH(CH_3) \\ CH_2 \end{matrix} \rangle C(CH_2 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Durch Hydrolyse von 2.4-Dimethyl-cyclohexan-bis-cyanessigsäure-(1.1)-imid (Syst. No. 3369) mit 60%iger Schwefelsäure (Kon, Thorpe, *Soc.* **115**, 695). — Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). F: 152°. Sehr wenig löslich in Benzol. — Gibt beim Kochen mit Acetylchlorid 2.4-Dimethyl-cyclohexan-diessigsäure-(1.1)-anhydrid.

9. Dicarbonsäure $C_{13}H_{22}O_4 = C_{11}H_{20}(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht neben Dodecan-tetracarbonsäure-(1.1.12.12)-tetraäthylester bei der Einw. von 1.10-Dibrom-decan auf Natrium-malonester; man verseift durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (Franke, Hankam, *M.* **31**, 182, 184). — Fettähnliche Krystallmasse (aus Äther). F: 75°. Leicht löslich in Äther, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser. — Gibt beim Erhitzen auf 130—150° eine Monocarbonsäure $C_{12}H_{22}O_2$ (S. 20, No. 4). Addiert in Chloroform-Lösung kein Brom. — Kaliumsalz. Amorph, löst sich in Wasser seifenartig. — $Ag_2C_{13}H_{20}O_4$. — $CaC_{13}H_{20}O_4$ (bei 110°).

Diäthylester $C_{17}H_{30}O_4 = C_{11}H_{20}(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. o. — Unter vermindertem Druck destillierbar; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (Franke, Hankam, *M.* **31**, 182).

2. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_4$.

1. Dicarbonsäuren $C_8H_{10}O_4$.

1. *Cyclohexen-(1)-dicarbonsäure-(1.4), Δ^1-Tetrahydroterephthalsäure* $C_8H_{10}O_4 = HO_2C \cdot HC\langle \begin{matrix} CH_2 \cdot CH \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} \rangle C \cdot CO_2H$.

Dimethylester $C_{10}H_{14}O_4 = C_6H_8(CO_2 \cdot CH_3)_2$ *(S. 773)*. F: 37° (Zelinsky, Glinka, Ж. **43**, 1088; *B.* **44**, 2309), 35,2—36,2° (korr.) (Bogert, Harris, *Am. Soc.* **41**, 1684). Kp_{20}: 153,3—154,5° (korr.) (B., H.); Kp_9: 147° (Z., G.). — Gibt bei der Einw. von Wasserstoff in Gegenwart von Palladiumschwarz in Äther Terephthalsäuredimethylester und cis-Hexahydroterephthalsäuredimethylester (Z., G.). Gibt bei Einw. von Methylmagnesiumjodid und nachfolgendem Erhitzen mit Kaliumbisulfat auf 180—190° zwei Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{18}$ (Ergw. Bd. V, S. 212, Nr. 11) (B., H.).

Di-l-menthylester $C_{28}H_{46}O_4 = C_6H_8(CO_2 \cdot C_{10}H_{19})_2$. *B.* Durch Umsetzung von Δ^1-Tetrahydroterephthalsäure mit Phosphortrichlorid und Behandlung des Dichlorids mit l-Menthol in Gegenwart von Pyridin in Benzol (Rupe, *A.* **373**, 123). — Nadeln (aus Alkohol). F: 125°. $[\alpha]_D^{20}$: —69,4° (in Chloroform; p = 9,8).

2. *trans-Cyclohexen-(2)-dicarbonsäure-(1.4), trans-Δ^2-Tetrahydroterephthalsäure* $C_8H_{10}O_4 = HO_2C \cdot HC\langle \begin{matrix} CH{=}CH \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} \rangle CH \cdot CO_2H$.

Di-l-menthylester $C_{28}H_{46}O_4 = C_6H_8(CO_2 \cdot C_{10}H_{19})_2$. *B.* Man setzt das Natriumsalz der trans-Δ^2-Tetrahydroterephthalsäure *(Hptw., S. 774)* mit Phosphoroxychlorid um und behandelt das entstandene Dichlorid in Gegenwart von Pyridin in Benzol mit l-Menthol (Rupe, *A.* **373**, 124). — Nadeln (aus Alkohol). F: 64°. $[\alpha]_D^{20}$: —76,1° (in Chloroform; p = 10).

3. *Cyclopentylidenmalonsäure* $C_8H_{10}O_4 = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot CH_2 \end{matrix} \rangle C{:}C(CO_2H)_2$.

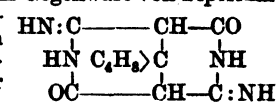
Mononitril, Cyclopentyliden-cyanessigsäure $C_8H_9O_2N = C_5H_8{:}C(CN) \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. Vogel, *Soc.* **1928**, 2012, 2021. — *B.* Neben Cyclopentyliden-cyanessigsäureäthylester bei der Einw. von Cyclopentanon auf Cyanessigester in Natriumäthylat-Lösung (Harding, Haworth, *Soc.* **97**, 489). Durch Einw. von salpetriger Säure auf Cyclopentyliden-cyanessigsäureamid (Kon, Thorpe, *Soc.* **115**, 698). — Prismen (aus Äther), Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 130—131° (K., Th.), 129° (H., H.). Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Essigester, schwer löslich in Petroläther (H., H.). — Geht bei der Destillation unter vermindertem Druck in [Cyclopenten-(1)-yl]-acetonitril über (H., H.). Gibt beim Erwärmen mit verd. Kalilauge Cyclopentanon (H., H.).

Methylester-nitril, Cyclopentyliden-cyanessigsäuremethylester $C_9H_{11}O_2N$ = $C_5H_8{:}C(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. den vorangehenden Artikel. — *B.* Aus Cyclo-

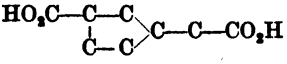
pentanon und Cyanessigsäuremethylester in Natriummethylat-Lösung oder in Gegenwart von Piperidin (HARDING, HAWORTH, *Soc.* **97**, 490). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 35°. Kp_{17}: 152°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Äthylester - nitril, Cyclopentyliden - cyanessigsäureäthylester $C_{10}H_{13}O_2N = C_5H_8{:}C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. VOGEL, *Soc.* **1928**, 2012, 2021. — *B.* Aus Cyclopentanon und Cyanessigester in Natriumäthylat-Lösung (neben Cyclopentylidencyanessigsäure) oder in Gegenwart von Piperidin (HARDING, HAWORTH, *Soc.* **97**, 489, 490). — Nadeln. F: 54°. Kp_{15}: 163—165°. — Liefert mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung α-[Cyclopenten-(1)-yl]-α-cyan-propionsäuremethylester.

Cyclopentyliden-cyanessigsäureamid $C_8H_{10}ON_2 = C_5H_8{:}C(CN)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Cyclopentanon und Cyanacetamid in wäßrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von Piperidin bei gewöhnlicher Temperatur (KON, THORPE, *Soc.* **115**, 697). — Nadeln oder rhomboedrische Krystalle. F: 134°. Leicht löslich in Alkohol. — Kondensiert sich mit Cyanacetamid in Gegenwart von Piperidin in Alkohol bei 40° zu der Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3630).



4. *„Dehydrohomonorcamphersäure"* $C_9H_{10}O_4$. Struktur des Kohlenstoffskeletts s. in nebenstehender Formel.



Methylester-äthylester $C_{11}H_{16}O_4 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_5H_6\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ oder $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_5H_7{:}CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man setzt Cyclopentanon-(3)-carbonsäure-(1)-äthylester mit Bromessigsäuremethylester und Zink in Benzol um und erhitzt den entstandenen Oxycarbonsäureester mit Natriumbisulfat auf 120—140° (HINTIKKA, KOMPPA, *C.* **1918** II, 370). — Kp_{13}: 143—145°. D_4^{17}: 1,0908. n_D: 1,4696. — Gibt mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Platin Cyclopentan-carbonsäureäthylester-(1)-essigsäuremethylester-(3).

2. Dicarbonsäuren $C_9H_{12}O_4$.

1. *[Cyclopenten - (1) - yl] - bernsteinsäure* $C_9H_{12}O_4$ = $H_2C\cdot CH{=}C\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (CH₂·CH₂). *B.* Neben Cyclopentylidenbernsteinsäure und anderen Produkten bei der Einw. von Cyclopentanon auf Bernsteinsäurediäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat in absol. Äther unter anfänglicher Kühlung; man versetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser (STOBBE, *J. pr.* [2] **89**, 334, 340). — Krystallwarzen (aus Wasser oder Benzol). F: 157—159°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in sodaalkalischer Lösung Essigsäure und geringe Mengen einer bei 132° schmelzenden Säure. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser. — $CaC_9H_{10}O_4$. Körniger Niederschlag.

2. *Cyclopentylidenbernsteinsäure* $C_9H_{12}O_4$ = $(H_2C\cdot CH_2)_2{>}C{:}C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 777)*. Zur Konstitution vgl. STOBBE, *J. pr.* [2] **89**, 331. — *B.* Neben [Cyclopenten-(1)-yl]-bernsteinsäure und anderen Produkten bei der Einw. von Cyclopentanon auf Bernsteinsäurediäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat in Äther unter anfänglicher Kühlung; man versetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser (St., *J. pr.* [2] **89**, 334, 336; vgl. St., FISCHER, *B.* **32**, 3355). — Nadeln (aus Wasser). F: 205—207° (Zers.). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln und in kaltem Wasser. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung Cyclopentanon, Essigsäure, Oxalsäure und Malonsäure. Gibt bei der Einw. von Brom in Gegenwart von etwas Wasser β-Brom-γ-cyclopentyl-paraconsäure (Syst. No. 2619), beim Schütteln mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure γ-Cyclopentyl-paraconsäure (Syst. No. 2619). Geht bei der Einw. von Acetylchlorid in Cyclopentylidenbernsteinsäureanhydrid (Syst. No. 2477) über. — $BaC_9H_{10}O_4$. Körniger Niederschlag.

3. *Methyl - [cyclopenten - (1) - yl] - malonsäure* $C_9H_{12}O_4$ = $H_2C\cdot CH{=}C\cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$ (CH₂·CH₂).

α - [Cyclopenten - (1) - yl] - α - cyan - propionsäuremethylester $C_{10}H_{13}O_2N = C_5H_7\cdot C(CH_3)(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Methyljodid auf Cyclopentyliden-cyanessigsäureäthylester in Natriummethylat-Lösung (HARDING, HAWORTH, *Soc.* **97**, 490). — Erstarrt nicht beim Abkühlen mit Eis. Kp_{20}: 160°. — Gibt bei Verseifung mit methylalkoholischer Kalilauge und Destillation unter vermindertem Druck eine Verbindung (Kp_{20}: 123°), in der vielleicht α-[Cyclopenten-(1)-yl]-propionsäurenitril vorliegt.

4. ***„Dehydromethylnorhomocampher-säure"*** $C_9H_{12}O_4$. Struktur des Kohlenstoffskeletts s. in nebenstehender Formel.



Diäthylester $C_{13}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot C_5H_5(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ oder $CH_3 \cdot C_5H_6(CO_2 \cdot C_2H_5) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Umsetzung von 1-Methyl-cyclopentanon-(3)-carbonsäure-(1)-äthylester mit Bromessigsäureäthylester und Zink in Benzol und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Phosphortribromid in Chloroform (RUZICKA, *B.* **50**, 1371). — Kp_{15}: 148—152°. — Gibt mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz in Äther den Diäthylester der 1-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(3).

5. ***Symm. Spiroheptandicarbonsäure*** $C_9H_{12}O_4$ = $HO_2C \cdot HC<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>CH \cdot CO_2H$ *(S. 777)*. *B.* Beim Erhitzen von symm. Spiroheptantetracarbonsäure (S. 434) auf 200—210° (ÖSTLING, *Soc.* **101**, 476; vgl. FECHT, *B.* **40**, 3888). — F: 290° (Ö.).

Dimethylester $C_{11}H_{16}O_4 = C_7H_{10}(CO_2 \cdot CH_3)_2$. Kp_{18}: 149°; $D_4^{20,1}$: 1,0982 (ÖSTLING, *Soc.* **101**, 476). Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1407,9 kcal/Mol (ROTH, ÖSTLING, *B.* **46**, 312). $n_\alpha^{19,1}$: 1,4594; $n_\beta^{19,1}$: 1,4620; $n_\beta^{19,1}$: 1,4685; $n_\gamma^{19,1}$: 1,4729 (Ö.).

3. Dicarbonsäuren $C_{10}H_{14}O_4$.

1. ***[3-Methyl-cyclohexyliden]-malonsäure*** $C_{10}H_{14}O_4$ = $H_2C<\begin{matrix}CH(CH_3) \cdot CH_2\\CH_2 \text{——} CH_2\end{matrix}>C:C(CO_2H)_2$.

Mononitril, [3-Methyl-cyclohexyliden]-cyanessigsäure $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_9 : C(CN) \cdot CO_2H$. Zur Konstitution der nachstehenden Verbindungen vgl. KANDIAH, LINSTEAD, *Soc.* **1929**, 2144; VOGEL, OOMMEN, *Soc.* **1930**, 768.

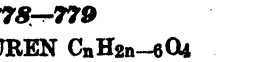
a) ***Linksdrehende [3-Methyl-cyclohexyliden]-cyanessigsäure*** $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_9 : C(CN) \cdot CO_2H$. *B.* Neben dem Äthylester aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) und Natrium-cyanessigester in Alkohol auf dem Wasserbad (HAWORTH, FYFE, *Soc.* **105**, 1664). — Nadeln (aus Benzol). F: 88°. $[\alpha]_D$: —68,2°. — Gibt bei der Destillation unter 90 mm Druck das Nitril der rechtsdrehenden 1-Methyl-cyclohexen-(2 und 3)-essigsäure-(3) (S. 30).

Äthylester $C_{12}H_{17}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_9 : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) und Cyanessigester in Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (neben der freien Säure) oder in Gegenwart von Piperidin (HAWORTH, FYFE, *Soc.* **105**, 1663, 1664). — Kp_{25}: 174—175°. D_4^{15}: 1,029. n_D: 1,4924. $[\alpha]_D$: —58,1° (in Aceton; p = 3,3).

b) ***Inakt. [3-Methyl-cyclohexyliden]-cyanessigsäure*** $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_9 : C(CN) \cdot CO_2H$. *B.* Neben dem Äthylester aus inakt. 1-Methyl-cyclohexanon-(3) und Natrium-cyanessigester in Alkohol (HARDING, HAWORTH, *Soc.* **97**, 494). — Nadeln (aus Benzol). F: 112°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Essigester, unlöslich in Petroläther und kaltem Wasser. — Gibt bei der Destillation unter 90 mm Druck das Nitril der inaktiven 1-Methyl-cyclohexen-(2 oder 3)-essigsäure-(3). Wird durch kalte konzentrierte Alkalilaugen unter Bildung von 1-Methyl-cyclohexanon-(3) zersetzt.

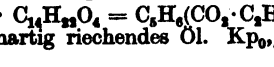
Äthylester $C_{12}H_{17}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_9 : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus inakt. 1-Methyl-cyclohexanon-(3) und Cyanessigester in Natriumäthylat-Lösung (neben der freien Säure) oder in Gegenwart von Piperidin (HARDING, HAWORTH, *Soc.* **97**, 494). — Kp_{16}: 168—169°. — Gibt beim Behandeln mit Natriummethylat und Methyljodid α-[3-Methyl-cyclohexen-(1 oder 6)-yl]-α-cyan-propionsäuremethylester.

2. ***Cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1)-[α-isobuttersäure]-(3), Dehydrocamphensäure*** $C_{10}H_{14}O_4$ = $\begin{matrix}HO_2C \cdot C : CH\\H_2C \cdot CH_2\end{matrix}>CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Neben Cyclopentanol-(1)-carbonsäure-(1)-[α-isobuttersäure]-(3) beim Erwärmen von 1-Brom-cyclopentan-carbonsäure-(1)-[α-isobuttersäure]-(3) mit Sodalösung (ASCHAN, *A.* **375**, 365). — Blätter oder Prismen (aus Wasser). F: 155°; leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer in siedendem Benzol, sehr wenig in kaltem Wasser (A.). — Gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,52) auf dem Wasserbad das bei 256° schmelzende Lacton der α-Oxy-isocamphoronsäure (Syst. No. 2621) und geringe Mengen einer bei 135° und einer bei 124—125° schmelzenden Verbindung (A., *A.* **375**, 370; **398**, 303; vgl. LIPP, *B.* **47**, 872, 2995). Einw. von 50%iger Schwefelsäure: A., *A.* **375**, 367.

3. ***Cyclopenten-(2 oder 3)-carbonsäure-(1)-[α-isobuttersäure]-(3)*** $C_{10}H_{14}O_4 =$  oder  . *B.* Der Diäthylester entsteht neben geringeren Mengen des Monoäthylesters beim Erhitzen von Cyclopentanol-(3)-carbonsäure-(1)-[α-isobuttersäure]-(3)-diäthylester mit Kaliumbisulfat auf 170—180°; man verseift die Ester durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (Lipp, *B.* **47**, 874). — Krystalle (aus Wasser). F: 139—141° (korr.). — Gibt bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz in Äther die inakt. Camphencamphersäure vom Schmelzpunkt 136° (S. 323).

Monoäthylester $C_{12}H_{18}O_4 = C_5H_8(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ oder $C_5H_8(CO_2H) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. o. — Kp_1: ca. 150° (Lipp, *B.* **47**, 874). Löslich in Sodalösung. — Entfärbt alkal. Permanganat-Lösung.

Diäthylester $C_{14}H_{22}O_4 = C_5H_8(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. o. — Nicht rein erhalten. Baldrianartig riechendes Öl. $Kp_{0,5}$: ca. 115° (Lipp, *B.* **47**, 874).

4. ***1.2.2-Trimethyl-cyclopenten-(3)-dicarbonsäure-(1.3), Dehydro-camphersäure*** $C_{10}H_{14}O_4 =$  .

a) ***Rechtsdrehende 1.2.2-Trimethyl-cyclopenten-(3)-dicarbonsäure-(1.3), Dehydro-d-camphersäure*** $C_{10}H_{14}O_4 =$  *(S. 778).* *B.* Durch Verseifung von Dehydro-d-camphersäure-diphenylester mit wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge (Bredt, *A.* **395**, 42). Neben anderen Verbindungen bei der Destillation von 4-Oxy-isocamphersäure (Syst. No. 1132) (B., *A.* **395**, 60). — Krystalle (aus Wasser oder Benzol). F: 202—203°. Unter vermindertem Druck unzersetzt destillierbar. $[\alpha]_D^{20}$: +118,6° (in Chloroform; c = 13), +113,8° (in absol. Alkohol; c = 7,8) (B., *A.* **395**, 44). — Zur Bildung von Isodehydrocamphersäureanhydrid und Camphonensäure („γ-Lauronolsäure") bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck vgl. B., *J. pr.* [2] **87**, 6; *A.* **395**, 50. Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in sodaalkalischer Lösung in der Kälte l-Camphoronsäure (Ergw. Bd. II, S. 326) und geringere Mengen 3.4-Dioxy-camphersäure(?) (s. u.) (B., *A.* **395**, 48). Gibt mit verd. Salpetersäure bei 1-stdg. Erhitzen eine Verbindung $C_9H_{14}O_6N_2$ (s. u.), bei 20-stdg. Erhitzen l-Camphoronsäure (B., *A.* **395**, 47). Liefert mit gesättigter Bromwasserstoffsäure bei 100° 4-Brom-d-camphersäure und 4-Brom-l-isocamphersäure, in der Kälte überwiegend 4-Brom-d-camphersäure (B., *A.* **395**, 53, 54; vgl. *J. pr.* [2] **87**, 8). Gibt beim Erwärmen mit Acetylchlorid Dehydro-d-camphersäure-dichlorid (B., *A.* **395**, 27). — $Ag_2C_{10}H_{12}O_4 + H_2O$. Ziemlich lichtbeständiger Niederschlag (B., *A.* **395**, 46). Verwittert an der Luft, wird bei 120° wasserfrei. Etwas löslich in Wasser. — $CaC_{10}H_{12}O_4 + 4H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (B., *A.* **395**, 46). Wird bei 140—150° wasserfrei.

Verbindung $C_9H_{14}O_6N_2$(?). *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen von Dehydro-d-camphersäure mit verd. Salpetersäure (Bredt, *A.* **395**, 47). — Hellblaue Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 155—156°. Verhält sich bei der Titration in alkoh. Lösung wie eine einbasische Säure.

Verbindung $C_{10}H_{16}O_6$(?) (3.4-Dioxy-camphersäure?). *B.* Neben Camphoronsäure bei der Oxydation von Dehydro-d-camphersäure mit Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung (Bredt, *A.* **395**, 50). — Krystalle (aus Essigester). F: 239°.

Dehydro-d-camphersäure-monomethylester $C_{11}H_{16}O_4 = (CH_3)_2C_5H_3(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Neben Dehydro-d-camphersäure bei der Verseifung von Dehydro-d-camphersäure-diphenylester mit wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge (Bredt, *A.* **395**, 44). — Nadeln (aus Wasser). F: 96°.

Dehydro-d-camphersäure-dimethylester $C_{12}H_{18}O_4 = (CH_3)_2C_5H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Chlor-d-camphersäure-dimethylester durch 2-stdg. Erhitzen unter Rückfluß und nachfolgende Destillation unter gewöhnlichem Druck (Bredt, *A.* **395**, 39, 40). — Kp_{15}: 137° (B.); Kp_{23}: 175°; Kp_9: 132—132,5° (v. Auwers, *B.* **46**, 502). $D_4^{17,9}$: 1,0883; $D_4^{18,4}$: 1,0915; $n_\alpha^{18,1}$: 1,4708; $n_D^{18,1}$: 1,474; $n_\beta^{18,1}$: 1,4810; $n_\gamma^{18,1}$: 1,4872 (v. Au.).

Dehydro-d-camphersäure-diäthylester $C_{14}H_{22}O_4 = (CH_3)_2C_5H_3(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Dehydro-d-camphersäure-dichlorid und Alkohol (Bredt, *A.* **395**, 40 Anm.). Beim Erhitzen von 3-Chlor-d-camphersäurediäthylester (B., *A.* **299**, 137 Anm. 9). — Kp_{14}: 151°; Kp_9: 140°.

Dehydro-d-camphersäure-diphenylester $C_{22}H_{22}O_4 = (CH_3)_2C_5H_3(CO_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Man erhitzt 3-Chlor-d-camphersäure-diphenylester für sich auf 200° oder mit Chinolin auf 170—200° (Bredt, *A.* **395**, 40, 41). — Krystalle (aus Aceton). F: 155°. Leicht löslich in

kaltem Chloroform, löslich in heißem Aceton, schwer in den übrigen organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Verseifung mit wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge Dehydro-d-camphersäure und etwas Dehydro-d-camphersäure-monomethylester.

Dehydro-d-camphersäure-dichlorid $C_{10}H_{12}O_2Cl_2 = (CH_3)_2C_5H_3(COCl)_2$. *B.* Aus Dehydro-d-camphersäure durch Umsetzung mit Phosphorpentachlorid in Petroläther (BREDT, *A.* **395**, 44) oder durch Erwärmen mit Acetylchlorid (B., *A.* **395**, 27). — F: ca. 50° (B.). $Kp_{12,5}$: 139° (B.); Kp_{22}: 160—161° (v. AUWERS, SCHMIDT, *B.* **46**, 486). $D_4^{20,2}$: 1,2176; n_α^{20}: 1,5006; n_β^{20}: 1,504; n_γ^{20}: 1,5136; n_γ^{20}: 1,5217 (v. AU., SCH.). — Liefert beim Erhitzen mit Brom auf 100° im Einschlußrohr und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Sodalösung 1.2.3-Trimethyl-cyclopentadien-(2.4)-carbonsäure-(1)(?) (S. 46) (B., *A.* **395**, 62).

Dehydro-d-camphersäure-diamid $C_{10}H_{16}O_2N_2 = (CH_3)_2C_5H_3(CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Aus Dehydro-d-camphersäure-dichlorid und konz. Ammoniak bei 0° (BREDT, *A.* **395**, 45). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei. F: 191°.

b) ***Inakt. 1.2.2-Trimethyl-cyclopenten-(3)-dicarbonsäure-(1.3), Dehydro-dl-camphersäure*** $C_{10}H_{14}O_4 = \begin{matrix} HO_2C\cdot C\cdot C(CH_3)_2 \\ \| \qquad\quad \diagdown \\ HC\text{——}CH_2 \quad\; C(CH_3)\cdot CO_2H \end{matrix}$ *(S. 779).* *B.* Durch Verseifung von Dehydro-dl-camphersäure-diphenylester mit wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge (BREDT, *A.* **395**, 46). — Krystalle (aus Eisessig). F: 228°. Ist in Wasser schwerer löslich als Dehydro-d-camphersäure. — Wird durch Bromwasserstoffsäure in der Kälte nicht verändert; gibt beim Erhitzen mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 100° im Einschlußrohr 4-Brom-dl-isocamphersäure und geringe Mengen 4-Brom-dl-camphersäure(?) (B., *A.* **395**, 55).

Dehydro-dl-camphersäure-diäthylester $C_{14}H_{22}O_4 = (CH_3)_2C_5H_3(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Kp_{10}: 145—146°; $D_4^{16,5}$: 1,0400; $n_\alpha^{16,4}$: 1,4631; $n_\beta^{16,4}$: 1,466; $n_\beta^{6,4}$: 1,4729; $n_\gamma^{16,4}$: 1,4788 (v. AUWERS, *B.* **46**, 503). D_4^{20}: 1,039; n_D^{20}: 1,4644 (KOMPPA bei v. AU., *B.* **46**, 503).

Dehydro-dl-camphersäure-diphenylester $C_{22}H_{22}O_4 = (CH_3)_2C_5H_3(CO_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus 3-Chlor-dl-camphersäure-diphenylester beim Erhitzen mit Chinolin auf 170—200° (BREDT, *A.* **395**, 42). — Krystalle (aus Alkohol). F: 133°.

5. *1.2.2-Trimethyl-cyclopenten-(4)-dicarbonsäure-(1.3), Isodehydro-camphersäure* $C_{10}H_{14}O_4 = \begin{matrix} HO_2C\cdot HC\cdot C(CH_3)_2 \\ | \qquad\quad \diagdown \\ HC\text{=}\!=\!CH \quad\; C(CH_3)\cdot CO_2H \end{matrix}$ *(S. 779).* *B.* Zur Bildung des Anhydrids bei der Destillation von Dehydro-d-camphersäure (BREDT, HOUBEN, LEVY, *B.* **35**, 1287) vgl. B., *A.* **395**, 50. Das Anhydrid entsteht ferner beim Erhitzen von 4-Oxy-isocamphersäure mit Acetanhydrid auf 100° und Destillieren des Reaktionsproduktes (B., *A.* **395**, 61) und neben Dehydro-d-camphersäure bei nicht zu langsamer Destillation von 4-Oxy-isocamphersäure (B., *A.* **395**, 60). Zur Darstellung der freien Säure kocht man das Anhydrid mit Wasser (B., *A.* **395**, 51). — Krystalle (aus Wasser). F: 181—182°. Sehr leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser, schwerer in kaltem Wasser und kaltem Ligroin. — Wird durch Acetylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur wieder in das Anhydrid übergeführt (B., *A.* **395**, 52).

Dimethylester $C_{12}H_{18}O_4 = (CH_3)_2C_5H_3(CO_2\cdot CH_3)_2$. $Kp_{8,5}$: 128—129°; $D_4^{17,4}$: 1,0852; $n_\alpha^{17,5}$: 1,4653; $n_D^{17,5}$: 1,468; $n_\beta^{17,5}$: 1,4743; $n_\gamma^{17,5}$: 1,4799 (v. AUWERS, *B.* **46**, 503).

6. *1.1.4-Trimethyl-cyclopenten-(2)-dicarbonsäure-(2.4), Dehydroisofenchocamphersäure* („Dehydroisofenchosäure") $C_{10}H_{14}O_4 = \begin{matrix} HO_2C\cdot C : CH \\ | \qquad\quad \diagdown \\ (CH_3)_2C\cdot CH_2 \quad\; C(CH_3)\cdot CO_2H. \end{matrix}$

a) ***Rechtsdrehende 1.1.4-Trimethyl-cyclopenten-(2)-dicarbonsäure-(2.4), d-Dehydroisofenchocamphersäure*** $C_{10}H_{14}O_4 = \begin{matrix} HO_2C\cdot C : CH \\ | \qquad\quad \diagdown \\ (CH_3)_2C\cdot CH_2 \quad\; C(CH_3)\cdot CO_2H. \end{matrix}$ *B.* Durch Umsetzen von l-cis-Isofenchocamphersäure oder von l-trans-Isofenchocamphersäure mit Phosphorpentachlorid, Bromieren, Kochen des entstandenen Bromisofenchocamphersäuredichlorids mit Alkohol, Erhitzen der so erhaltenen Ester mit Chinolin auf 175—180° erhält man den Diäthylester und den flüssigen Monoäthylester, die man mit alkoh. Kalilauge verseift (TOIVONEN, *A.* **419**, 178, 190, 194). — Monokline Blätter oder Nadeln (aus Alkohol). F: 170—171°. $[\alpha]_D^{17,4}$: +30,3° (in Alkohol; p = 12). In 100 g Wasser lösen sich

bei 25° ca. 0,38 g; leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Äther, schwer in Benzol, Chloroform, CS_2 und Petroläther. — Verhalten bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck: T., *A.* **419**, 200. d-Dehydroisofenchocamphersäure gibt bei der Oxydation mit Permanganat in eiskalter sodaalkalischer Lösung ein Gemisch von Oxysäuren und Lactonsäuren (T., *A.* **419**, 202); bei der Oxydation mit Permanganat in Kaliumcarbonat-Lösung unter Durchleiten von CO_2 bei gewöhnlicher Temperatur und nachfolgendem Ansäuern entsteht *α.δ*-Dioxo-*β.β*-dimethyl-capronsäure; dampft man die alkal. Oxydationsflüssigkeit ein, so erhält man 1.1-Dimethyl-cyclopenten-(2)-on-(4)-carbonsäure-(2) bezw. 5.5-Dimethyl-bicyclo-[0.1.2]-pentanon-(3)-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1285) (T., *A.* **419**, 204, 209; *C.* **1923** I, 1356; vgl. ASCHAN, *A.* **387**, 76).

Flüssiger Monoäthylester $C_{12}H_{18}O_4 = (CH_3)_2C_5H_3(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. o. — Kp_8: 164°; D_4^{20}: 1,0760; n_D^{20}: 1,4693; $[\alpha]_D^{20}$: +40,26° (TOIVONEN, *A.* **419**, 196).

Fester Monoäthylester $C_{12}H_{18}O_4 = (CH_3)_2C_5H_3(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch teilweise Verseifung des Diäthylesters mit alkoh. Kalilauge (TOIVONEN, *A.* **419**, 196). — F: 46° bis 47°. Kp_8: 169—170°. $[\alpha]_D^{19}$: +19,7° (in Alkohol; p = 12,4).

Diäthylester $C_{14}H_{22}O_4 = (CH_3)_2C_5H_3(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. o. bei d-Dehydroisofenchocamphersäure. — Himbeerartig riechende Flüssigkeit. Kp_{772}: 261—262°; Kp_8: 123°; D_4^{20}: 1,0130; n_D^{20}: 1,4589; $[\alpha]_D^{20}$: +36,69° (TOIVONEN, *A.* **419**, 196). — Liefert bei teilweiser Verseifung mit alkoh. Kalilauge den festen Monoäthylester.

b) ***Linksdrehende 1.1.4-Trimethyl-cyclopenten-(2)-dicarbonsäure-(2.4), l-Dehydroisofenchocamphersäure*** $C_{10}H_{14}O_4 = \begin{matrix} HO_2C\cdot C : CH \\ (CH_3)_2C\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* analog d-Dehydroisofenchocamphersäure aus d-cis-Isofenchocamphersäure und aus d-trans-Isofenchocamphersäure. — Krystalle. F: 170—171°; $[\alpha]_D^{20}$: −30,4° (in Alkohol; p = 9,1) (TOIVONEN, *A.* **419**, 193, 197). In 100 g Wasser lösen sich bei 25° 0,37 g.

Monoäthylester $C_{12}H_{18}O_4 = (CH_3)_2C_5H_3(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Flüssigkeit. Kp_{10}: 172° bis 175° (TOIVONEN, *A.* **419**, 197).

Diäthylester $C_{14}H_{22}O_4 = (CH_3)_2C_5H_3(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Himbeerartig riechende Flüssigkeit. Kp_{772}: 262—263°; Kp_{10}: 140—143°; D_4^{20}: 1,0145; n_D^{19}: 1,4571; $[\alpha]_D^{19}$: −36,18° (TOIVONEN, *A.* **419**, 197).

c) ***Inakt. 1.1.4-Trimethyl-cyclopenten-(2)-dicarbonsäure-(2.4), dl-Dehydroisofenchocamphersäure*** $C_{10}H_{14}O_4 = \begin{matrix} HO_2C\cdot C : CH \\ (CH_3)_2C\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Verbindungen beim Erwärmen von *α*-Brom-dl-cis-isofenchocamphersäure (S. 337) mit Sodalösung oder Barytwasser und von *α*-Brom-dl-trans-isofenchocamphersäure (S. 339) mit Barytwasser (ASCHAN, *A.* **387**, 65, 67, 69). Analog d-Dehydroisofenchocamphersäure aus dl-cis-Isofenchocamphersäure und aus dl-trans-Isofenchocamphersäure (TOIVONEN, *A.* **419**, 178, 190; vgl. A., *A.* **387**, 73). Durch Zusammenschmelzen gleicher Mengen der beiden aktiven Dehydroisofenchocamphersäuren (T., *A.* **419**, 198). — Schlecht ausgebildete Krystalle (aus Wasser). F: 190—191° (T.), 189—190° (A.). 100 g Wasser lösen bei 21,5° 0,09 g (A.), bei 25° 0,106 g (T.). — Oxydation mit Permanganat s. o. bei d-Dehydroisofenchocamphersäure. Oxydation mit Salpetersäure: A., *A.* **387**, 75. Addiert in Eisessig-Lösung kein Brom (T., *A.* **419**, 180, 201). Liefert mit Bromwasserstoff in Eisessig bei 120° *β*-Brom-dl-cis-isofenchocamphersäure (S. 337) und ein nicht rein isoliertes Stereoisomeres dieser Verbindung, das sich bei 170° zersetzt (T., *A.* **419**, 180, 201). Wird durch Acetylchlorid bei 150° nicht verändert (T., *A.* **419**, 199). — Bariumsalz. Schuppen; leicht löslich in kaltem Wasser (A., *A.* **387**, 75).

Flüssiger Monoäthylester $C_{12}H_{18}O_4 = (CH_3)_2C_5H_3(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben dem Diäthylester beim Kochen von dl-Dehydroisofenchocamphersäure mit Alkohol und etwas konz. Schwefelsäure (TOIVONEN, *A.* **419**, 199). — $Kp_{8,5}$: 165—166°. D_4^{20}: 1,0742. n_D^{20}: 1,4706.

Fester Monoäthylester $C_{12}H_{18}O_4 = (CH_3)_2C_5H_3(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch teilweise Verseifung des Diäthylesters mit alkoh. Kalilauge (TOIVONEN, *A.* **419**, 199). — F: 50—51°. Kp_{15}: 178—180°. D_4^{20}: 1,0737. n_D^{20}: 1,4723.

Diäthylester $C_{14}H_{22}O_4 = (CH_3)_2C_5H_3(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus dl-Dehydroisofenchocamphersäure beim Kochen mit Alkohol und etwas konz. Schwefelsäure (TOIVONEN, *A.* **419**, 198). Aus dem Diäthylester der *α*-Brom-dl-cis-isofenchocamphersäure beim Erhitzen mit Chinolin auf 175—180° (ASCHAN, *A.* **387**, 74; vgl. T., *A.* **419**, 191). — Kp_{772}: 260—262°; Kp_{9-10}: 131—134° (T.). D_{15}^{15}: 1,0155 (A.); D_4^{20}: 1,0121 (T.). n_D^{20}: 1,4574 (T.). — Liefert bei der teilweisen Verseifung mit alkoh. Kalilauge den festen Monoäthylester (T.).

7. ***1.1-Pentamethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3), [Cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)]-cyclohexan-spiran-(1.1')*** („Cyclohexan-spiro-cyclopropan-dicarbonsäure") $C_{10}H_{14}O_4 = H_2C\langle^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}\rangle C\langle^{CH\cdot CO_2H}_{CH\cdot CO_2H}$

a) Höherschmelzende Form, trans-1.1-Pentamethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3). *B.* Neben der cis-Säure und dem Lacton der Cyclohexan-essigsäure-(1)-oxyessigsäure-(1) bei der Einw. von siedender konzentrierter Kalilauge auf den sauren bromierten Ester aus Cyclohexan-diessigsäure-(1.1) (s. S. 322) (Beesley, Ingold, Thorpe, *Soc.* **107**, 1096). Aus den zwischen 120° (20 mm) und 250° (11 mm) siedenden Nebenprodukten der Umsetzung des neutralen bromierten Esters aus Cyclohexan-diessigsäure-(1.1) (s. S. 322) mit Natrium-malonester bei 48-stdg. Kochen mit Salzsäure, neben anderen Verbindungen (Ingold, Thorpe, *Soc.* **115**, 378). Beim Erhitzen der cis-Säure mit gleichen Volumteilen konzentrierter Salzsäure und Wasser auf 180° (B., I., Th., *Soc.* **107**, 1098). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 237°. Geht bei der Destillation in das Anhydrid der cis-Säure (Syst. No. 2477) über (B., I., Th.). — $Ag_2C_{10}H_{12}O_4$. Krystallpulver (B., I., Th.).

b) Niedrigerschmelzende Form, cis-1.1-Pentamethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3). *B.* Das Anhydrid (Syst. No. 2477) entsteht bei der Destillation der trans-Säure; man erhält die freie Säure durch Behandlung mit Alkali (Beesley, Ingold, Thorpe, *Soc.* **107**, 1097). Bildung neben der trans-Säure s. o. — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 198° unter Abspaltung von Wasser. Ist in Wasser leichter löslich als die trans-Säure. — Geht beim Erhitzen mit gleichen Volumteilen konz. Salzsäure und Wasser auf 180° teilweise in die trans-Säure über. Gibt bei der Einw. von Acetylchlorid das Anhydrid.

8. ***Dicarbonsäure*** $C_{10}H_{14}O_4 = C_8H_{12}(CO_2H)_2$ (bicyclisch; zur Konstitution vgl. Sernagiotto, *G.* **48** I, 60; *R. A. L.* [5] **26** II, 242). — *B.* Bei der Oxydation von „Carvoncampher" (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 106) mit Permanganat in alkal. Lösung (S., *G.* **47** I, 154; *R. A. L.* [5] **23** II, 71). — Blättchen (aus Wasser). F: 174°. — Gibt bei weiterer Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung eine bicyclische Ketocarbonsäure $C_9H_{12}O_3$ (Syst. No. 1285). — $Ag_2C_{10}H_{12}O_4$. Mikrokrystallinisch.

4. Dicarbonsäuren $C_{11}H_{16}O_4$.

1. ***[3-Methyl-cyclohexen-(1 oder 6)-yl]-bernsteinsäure*** $C_{11}H_{16}O_4 = H_2C\langle^{CH(CH_3)\cdot CH}_{CH_2\text{——}CH_2}\rangle C\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ oder $H_2C\langle^{CH(CH_3)\cdot CH_2}_{CH_2\text{——}CH}\rangle C\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) und Bernsteinsäurediäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat in Äther bei nachfolgender Verseifung mit Barytwasser, neben [3-Methyl-cyclohexyliden]-bernsteinsäure und anderen Verbindungen (Stobbe, *J. pr.* [2] **89**, 347, 358). — Krystalle (aus Wasser). F: 111—113°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Wird durch Acetylchlorid in der Kälte nicht verändert. — $CaC_{11}H_{14}O_4$ (bei 105°).

2. ***[3-Methyl-cyclohexyliden]-bernsteinsäure*** $C_{11}H_{16}O_4 = H_2C\langle^{CH(CH_3)\cdot CH_2}_{CH_2\text{——}CH_2}\rangle C{:}C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Prismen (aus Wasser). F: 162° (Zers.) (Stobbe, *J. pr.* [2] **89**, 348). Schwach linksdrehend. 100 cm³ Wasser lösen bei 25° ca. 0,09 g; schwer löslich in Äther. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25° (aus der Leitfähigkeit in Wasser): $2{,}09\times10^{-3}$. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Essigsäure, Malonsäure, Oxalsäure und 1-Methyl-cyclohexanon-(3). Läßt sich sehr schwer reduzieren. Liefert bei der Einw. von konz. Bromwasserstoffsäure in der Kälte oder von 50%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad zwei stereoisomere γ-[3-Methyl-cyclohexyl]-paraconsäuren. Gibt mit Brom in Gegenwart von etwas Wasser β-Brom-γ-[3-methyl-cyclohexyl]-paraconsäure. — $CaC_{11}H_{14}O_4$. Schwer löslich. — $BaC_{11}H_{14}O_4$.

Diäthylester $C_{15}H_{24}O_4 = CH_3\cdot C_6H_9{:}C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Kp_{16}: 176°; zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck (Stobbe, *J. pr.* [2] **89**, 349).

3. ***Methyl-[3-methyl-cyclohexen-(1 oder 6)-yl]-malonsäure*** $C_{11}H_{16}O_4 = H_2C\langle^{CH(CH_3)\cdot CH}_{CH_2\text{——}CH_2}\rangle C\cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$ oder $H_2C\langle^{CH(CH_3)\cdot CH_2}_{CH_2\text{——}CH}\rangle C\cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$.

Methylester-nitril, α-[3-Methyl-cyclohexen-(1 oder 6)-yl]-α-cyan-propionsäure-methylester $C_{12}H_{17}O_2N = CH_3\cdot C_6H_8\cdot C(CH_3)(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Äthylester der inakt. [3-Methyl-cyclohexyliden]-cyanessigsäure (S. 343) durch Umsetzung mit Natrium-methylat und Methyljodid (Harding, Haworth, *Soc.* **97**, 496). — Kp_{10}: 140—142°. — Liefert bei der Hydrolyse mit methylalkoholischer Kalilauge und Destillation der entstandenen Säure unter 90 mm Druck das Nitril der 1-Methyl-cyclohexen-(2 oder 3)-[α-propionsäure]-(3).

4. ***1-Methyl-cyclopenten-(2 oder 3)-carbonsäure-(1)-[α-isobuttersäure]-(3), „Dehydrohomofenchonsäure"*** $C_{11}H_{16}O_4$ = $HO_2C{\cdot}C(CH_3){\cdot}CH{<}^{H_2C\text{——}CH_2}{>}C{\cdot}C(CH_3)_2{\cdot}CO_2H$ oder $HO_2C{\cdot}C(CH_3){\cdot}CH_2{\diagdown}^{H_2C\text{——}CH}{\diagup}C{\cdot}C(CH_3)_2{\cdot}CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Phosphortribromid auf den Diäthylester der 1-Methyl-cyclopentanol-(3)-carbonsäure-(1)-[α-isobuttersäure]-(3) entsteht ein Diäthylester (s. u.), aus dem man durch Verseifung mit alkoh. Natronlauge die beiden nachstehend beschriebenen Modifikationen erhält (RUZICKA, *B.* 50, 1369, 1370). — Höherschmelzende Modifikation. Nadeln (aus Wasser), F: 176—177°; Krystalle (aus Äther), F: 180°. In Wasser und Äther schwerer löslich als die niedrigerschmelzende Modifikation. — Niedrigerschmelzende Modifikation. Krystalle (aus Wasser). F: 110—111°. — Beim Kochen eines Gemisches der beiden Modifikationen mit Acetanhydrid erfolgt keine Veränderung.

Diäthylester $C_{15}H_{24}O_4 = CH_3{\cdot}C_5H_5(CO_2{\cdot}C_2H_5){\cdot}C(CH_3)_2{\cdot}CO_2{\cdot}C_2H_5$. *B.* s. o. — Kp_{12}: 152—153° (RUZICKA, *B.* 50, 1369). — Gibt mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz 1-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-[α-isobuttersäure]-(3)-diäthylester.

5. ***2.2-Dimethyl-1-äthyl-cyclopenten-(3)-dicarbonsäure-(1.3), Dehydroäthylapocamphersäure*** $C_{11}H_{16}O_4$ = $HO_2C{\cdot}C{\cdot}C(CH_3)_2{\diagdown}^{HC\text{——}CH_2}{\diagup}C(C_2H_5){\cdot}CO_2H$. *B.* Aus 2.2-Dimethyl-1-äthyl-cyclopentandion-(4.5)-dicarbonsäure-(1.3)-dimethylester durch Reduktion mit Natriumamalgam, Verseifung mit Natronlauge, Kochen der entstandenen Dioxysäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Natriumamalgam in alkal. Lösung (KOMPPA, ROUTALA, *B.* 44, 861). — Nadeln (aus Wasser). F: 190° bis 191°. — Entfärbt Permanganat in Sodalösung. Durch Erhitzen mit Eisessig-Bromwasserstoff im Einschlußrohr auf 125° und nachfolgende Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure erhält man α-Äthyl-apocamphersäure (S. 340).

5. Dicarbonsäure $C_{12}H_{18}O_4 = C_{10}H_{16}(CO_2H)_2$ („Copaendicarbonsäure"). *B.* Bei der Oxydation von „Copaenketosäure" (Syst. No. 1285) mit Natriumhypobromit-Lösung (SEMMLER, STENZEL, *B.* 47, 2560).

Dimethylester $C_{14}H_{22}O_4 = C_{10}H_{16}(CO_2{\cdot}CH_3)_2$. Kp_{17}: 178—182°; D^{24}: 1,072; n_D: 1,4724; α_D: +34° (SEMMLER, STENZEL, *B.* 47, 2561).

6. Dicarbonsäure $C_{14}H_{22}O_4 = C_{12}H_{20}(CO_2H)_2$ („Cedrendicarbonsäure"). *B.* Durch Oxydation von „Cedrenketosäure" (Syst. No. 1285) mit 27%iger Salpetersäure bei 100° oder mit Natriumhypobromit-Lösung (SEMMLER, RISSE, *B.* 45, 358, 359; S., SPORNITZ, *B.* 45, 1556). — Nadeln (aus verd. Salpetersäure). F: 182,5°.

Dimethylester $C_{16}H_{26}O_4 = C_{12}H_{20}(CO_2{\cdot}CH_3)_2$. Kp_{12}: 179—182,5°; D^{20}: 1,073—1,078; n_D: 1,4808—1,4814; α_D: —31,6° bis —36,4° (SEMMLER, RISSE, *B.* 45, 359; vgl. S., SPORNITZ, *B.* 45, 1556).

3. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_4$.

Dicarbonsäuren $C_8H_8O_4$.

1. ***Cyclohexadien-(1.4)-dicarbonsäure-(1.4), $\Delta^{1.4}$-Dihydroterephthalsäure*** $C_8H_8O_4 = HO_2C{\cdot}C{<}^{CH_2{\cdot}CH}_{CH{\cdot}CH_2}{>}C{\cdot}CO_2H$ *(S. 785).* *B.* Zur Bildung durch Reduktion von Terephthalsäure mit Natriumamalgam (BAEYER, *A.* 245, 143; 251, 272) vgl. BOGERT, HARRIS, *Am. Soc.* 41, 1683.

Dimethylester $C_{10}H_{12}O_4 = C_6H_6(CO_2{\cdot}CH_3)_2$ *(S. 785).* F: 133° (BRILL, *Philippine J. Sci.* 11 [1916], 63), 128,4—129,4° (korr.) (BOGERT, HARRIS, *Am. Soc.* 41, 1683). Absorptionsspektrum in Alkohol: BR. — Gibt mit Methylmagnesiumjodid in Äther 1.4-Diisopropenyl-cyclohexadien-(1.4) (Bo., H.).

Di-l-menthylester $C_{32}H_{46}O_4 = C_6H_6(CO_2{\cdot}C_{10}H_{19})_2$. *B.* Aus $\Delta^{1.4}$-Dihydroterephthalsäure durch Behandlung des Natriumsalzes mit Phosphoroxychlorid in Benzol und nachfolgende Umsetzung mit l-Menthol in Gegenwart von Pyridin in Benzol (RUPE, *A.* 373, 123); entsteht auf analoge Weise auch aus $\Delta^{1.3}$-Dihydroterephthalsäure und aus $\Delta^{2.5}$-Dihydroterephthalsäure (R., *A.* 373, 122). — Nadeln (aus Alkohol). F: 68°. $[\alpha]_D^{20}$: —104,6° (in Chloroform; p = 10).

2. ***Cyclohexadien-(1.5)-dicarbonsäure-(1.4), $\Delta^{1,5}$-Dihydroterephthalsäure*** $C_8H_8O_4 = HO_2C \cdot HC\langle^{CH_2 \cdot CH}_{CH=CH}\rangle C \cdot CO_2H$ *(S. 786).* Liefert bei Überführung in das Dichlorid und nachfolgender Umsetzung mit l-Menthol bei Gegenwart von Pyridin in Benzol $\Delta^{1,4}$-Dihydroterephthalsäure-di-l-menthylester (RUPE, *A.* 373, 122).

3. ***Cyclohexadien-(2.5)-dicarbonsäure-(1.4), $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephthalsäure*** $C_8H_8O_4 = HO_2C \cdot HC\langle^{CH:CH}_{CH:CH}\rangle CH \cdot CO_2H$ *(S. 785, 786).* Durch Überführung einer $\Delta^{2,5}$-Dihydroterephthalsäure in das Dichlorid und nachfolgende Umsetzung mit l-Menthol bei Gegenwart von Pyridin in Benzol erhielt RUPE (*A.* 373, 122) $\Delta^{1,4}$-Dihydroterephthalsäure-di-l-menthylester.

4. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_4$.

1. Dicarbonsäuren $C_8H_6O_4$.

1. ***Benzol-dicarbonsäure-(1.2), Phthalsäure*** $C_8H_6O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 791).* *B.* Durch Erhitzen von o-Brom-benzoesäure mit Kaliumcyanid und wenig Kupfercyanür in verd. Alkohol auf ca. 200° (ROSENMUND, STRUCK, *B.* 52, 1754). Bildung aus Naphthalin s. bei Naphthalin, Ergw. Bd. V, S. 259. Phthalsäure entsteht in fast quantitativer Ausbeute aus Naphthochinon-(1.4) und Naphthalinsäure (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 635) durch Oxydation mit Permanganat in sehr verdünnter schwefelsaurer Lösung (MILLER, *Ж.* 45, 1478; *C.* 1914 I, 790). — Über technische *Darst.* s. F. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. VIII [Berlin-Wien 1931], S. 469.

S. 792, Z. 33 v. u. statt „4 g" lies „4 kg".

Physikalische Eigenschaften. Krystallform der Phthalsäure: BORGSTRÖM, *Z. Kr.* 48, 566. Beeinflussung des Krystall-Habitus durch Alkaloide: GAUBERT, *C. r.* 153, 684; *C.* 1914 I, 36. F: 231° (bei raschem Erhitzen) (FLASCHNER, RANKIN, *M.* 31, 45). Phthalsäure ist triboluminescent (VAN ECK, *C.* 1911 II, 343). Magnetische Susceptibilität: GRAY, BIRSE, *Soc.* 105, 2715. — Die bei 25° gesättigte wäßrige Lösung ist 0,0852 n (KNOX, RICHARDS, *Soc.* 115, 517). 100 g der bei 97° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 14,4 g Phthalsäure (Fl., R.). Löslichkeit in Salzsäure und Salpetersäure von verschiedener Konzentration: K., R. Löslichkeit in Trichloräthylen: GOWING-SCOPES, *Analyst* 35, 240. Erniedrigung des Schmelzpunkts durch Wasser: Fl., R. Kryoskopisches Verhalten in absol. Schwefelsäure: ODDO, CASALINO, *G.* 47 II, 216. Ebullioskopisches Verhalten in Wasser: PEDDLE, TURNER, *Soc.* 99, 690. Diffusionsgeschwindigkeit in Methanol und Benzol: THOVERT, *Ann. Physique* [9] 2, 418. Capillarer Aufstieg wäßr. Lösungen in Filtrierpapier: SKRAUP, KRAUSE, v. BIEHLER, *M.* 31, 758. Über das „Tanzen" von Phthalsäure auf Wasser vgl. GEPPERT, *C.* 1919 I, 684. Absorptionsspektrum in Alkohol: SCHEIBER, *A.* 389, 167; in konz. Schwefelsäure: PRATT, *C.* 1914 II, 473. Fluorescenzspektrum in Alkohol und alkoh. Natriumäthylat-Lösung: LEY, v. ENGELHARDT, *Ph. Ch.* 74, 43. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: RIVETT, SIDGWICK, *Soc.* 97, 1683; zwischen 0° und 35°: WHITE, JONES, *Am.* 44, 187; zwischen 35° und 65°: CLOVER, JONES, *Am.* 43, 213; SPRINGER, JONES, *Am.* 48, 442. Elektrische Leitfähigkeit in absol. Alkohol zwischen 15° und 35°: LLOYD, WIESEL, JONES, *Am. Soc.* 38, 127. [Leitfähigkeit in verflüssigtem Chlorwasserstoff: ARCHIBALD .... 1421]; *J. Chim. phys.* 11, 759. Elektrolytische Dissoziationskonstante der 1. Stufe k_1 zwischen 0° ($1{,}3 \times 10^{-3}$) und 35° ($1{,}22 \times 10^{-3}$): WH., JONES; zwischen 35° ($1{,}17 \times 10^{-3}$) und 65° ($1{,}02 \times 10^{-3}$): SP., JONES. Elektrolytische Dissoziationskonstante der 2. Stufe k_2 bei 25°: $1{,}82 \times 10^{-6}$ (aus der Löslichkeit von CO_2 in einer wäßr. Lösung von Dinatriumphthalat ermittelt) (DATTA, DHAR, *Soc.* 107, 827). Potentiometrische Titrationskurve: CLARK, LUBS, *J. biol. Chem.* 25, 507.

Chemisches Verhalten. Dinatriumphthalat gibt beim Erhitzen auf 80° unter 13 mm Druck Benzophenon (EKELEY, BANTA, *Am. Soc.* 39, 762); beim Erhitzen von saurem Calciumphthalat auf 80° unter ca. 20 mm Druck, schneller in Gegenwart von wasserfreiem Calciumchlorid, erhält man Phthalsäureanhydrid, bei weiterem Erhitzen erhält man außerdem Benzophenon (EK., B., *Am. Soc.* 39, 761). Phthalsäure gibt bei der Reduktion mit Wasserstoff in Eisessig bei Gegenwart von Platinmohr cis-Hexahydrophthalsäure (WILLSTÄTTER, JAQUET, *B.* 51, 776). Saures phthalsaures Hydrazin liefert bei 190—200° N.N'-Phthalylhydrazin (Syst. No. 3591) (SERNAGIOTTO, PARAVAGNO, *G.* 44 I, 542). Bei der Einw. von $SbCl_5$ auf Phthalsäure erhält man Perchlorbenzol und chlorierte Benzoesäuren (STEINER, *M.* 36, 823). Kinetik der Veresterung durch alkoh. Salzsäure bei 25—60°: WEGSCHEIDER, v. AMANN, *M.* 36, 701.

Analytisches. Die wäßrige oder mit Alkali neutralisierte Lösung gibt mit $FeCl_3$ eine (nicht charakteristische) lachsfarbene Fällung (MÖRNER, *H.* **95**, 292). Nachweis als Phthalsäure-bis-[4-nitro-benzylester] (F: 155,5°): LYMAN, REID, *Am. Soc.* **39**, 709. Wertbestimmung von roher technischer Phthalsäure durch Erhitzen und Titration des sublimierten Phthalsäureanhydrids: DOWNS, STUPP, *J. ind. eng. Chem.* **10** [1918], 596.

Salze. $(NH_4)_2C_8H_4O_4$. · Pulver. Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol (McMASTER, *Am.* **49**, 298). — Saures phthalsaures Hydrazin $C_8H_6O_4 + N_2H_4$. Krystalle. Schwer löslich in kaltem, leichter in warmem Wasser (SERNAGIOTTO, PARAVAGNO, *G.* **44** I, 541). — $Li_2C_8H_4O_4$. Schwer löslich in Wasser (EKELEY, BANTA, *Am. Soc.* **39**, 764). — $NaC_8H_5O_4$. Aus der wäßr. Lösung des sauren Natriumphthalats läßt sich Phthalsäure durch Äther extrahieren (THOMS, SABALITSCHKA, *B.* **50**, 1230). Verwendung als Urmaß in der Acidimetrie: DODGE, *J. ind. eng. Chem.* **7** [1915], 30; HENDRIXSON, *Am. Soc.* **37**, 2357. — $NaC_8H_5O_4 + 0{,}5\ H_2O$. Prismen. Löslich bei 25° in ca. 9 Tln. Wasser (D.). — $Na_2C_8H_4O_4$. Sehr leicht löslich in Wasser (EK., B.). Lösungsvermögen einer wäßr. Lösung für Äther: THORIN, *Ph. Ch.* **89**, 688; für Nitrobenzol: v. EULER, *Z. El. Ch.* **23**, 195. Oberflächenspannung der 1n- wäßrigen und der mit Anilin gesättigten wäßrigen Lösung: v. EU. — $KC_8H_5O_4$. Löslich in 10—11 Tln. Wasser und in ca. 400 Tln. Alkohol bei Zimmertemperatur (DODGE, *C.* **1915** I, 1017). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen: PATTEN, JOHNSON, MAINS, *Am. Soc.* **40**, 1160. Verwendung als Urmaß in der Acidimetrie: D.; HENDRIXSON, *Am. Soc.* **37**, 2356. — $K_2C_8H_4O_4$. Sehr leicht löslich in Wasser (EK., B.). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen: P., J., M., *Am. Soc.* **40**, 1162. — $CuC_8H_4O_4$. Löslich in Pyridin, schwer löslich oder unlöslich in anderen organischen Flüssigkeiten; elektrische Leitfähigkeit in organischen Lösungsmitteln: GATES, *J. phys. Chem.* **15**, 101, 125. Addition von NH_3: EPHRAIM, *B.* **51**, 659. — $CuC_8H_4O_4 + H_2O$. Verliert das Krystallwasser bei 120° (EK., B.), bei 100° (PICKERING, *Soc.* **101**, 182). 100 cm³ wäßr. Lösung enthalten 0,03 g Kupfer (PI.). Farbstärke der wäßr. Lösungen: PI., *Soc.* **101**, 1628. — $CuC_8H_4O_4 + K_2C_8H_4O_4 + aq$. Blaue Krystalle. 100 cm³ wäßr. Lösung enthalten 0,1 g Kupfer (PICKERING, *Soc.* **101**, 182). Farbstärke der wäßr. Lösungen: PI., *Soc.* **101**, 1628. — Über basische Kupfersalze vgl. PI., *Soc.* **101**, 182. — $Ag_2C_8H_4O_4$. Schwer löslich in Wasser (EK., B.). — $Ag_2C_8H_4O_4 + 4\ NH_3$ (BRUNI, LEVI, *G.* **46** II, 39). — $BeC_8H_4O_4 + H_2O$. Krystalle (EK., B.). — $Ca(C_8H_5O_4)_2 + H_2O$. Krystalle; schwer löslich in Wasser (EK., B.). — $BaC_8H_4O_4$. Krystalle (EK., B.). — $Hg_2C_8H_4O_4 + 2H_2O$. Krystalle (EK., B.). — $HgC_8H_4O_4 + H_2O$. Krystalle (EK., B.). — $Sc(C_8H_4O_4)(OH) + H_2O$. Amorpher Niederschlag; verliert bei 110° 0,5 Mol Krystallwasser; unlöslich in Wasser (CROOKES, *Chem. N.* **102**, 99; *C.* **1910** II, 546). — $Y_2(C_8H_4O_4)_3 + C_8H_6O_4$. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln (TANATAR, WOLJANSKI, *Ж.* **42**, 589; *C.* **1910** II, 1361). — $Y_2(C_8H_4O_4)_3 + 3H_2O$. Unlöslich in Wasser (PRATT, JAMES, *Am. Soc.* **33**, 1331). — $Ce(C_8H_5O_4)_3$. Krystalle; mäßig löslich in Wasser (EK., B.). — $Th(C_8H_4O_4)_2 + 5H_2O$. Krystalle; mäßig löslich in Wasser (EK., B.). — $UO(C_8H_4O_4) + 3H_2O$. Helles Pulver (MAZZUCCHELLI, D'ALCEO, *R. A. L.* [5] **21** II, 626). — $UO_2(C_8H_4O_4) + 2H_2O$. Gelbe Krystalle; mäßig löslich in Wasser (EK., B.). — $MnC_8H_4O_4$. Niederschlag (EK., B.). — $Fe(C_8H_4O_4)(OH) + 2H_2O$. Brauner Niederschlag (EK., B.). — Über Eisenphthalate, die sich von den Basen $[Fe_3(C_8H_4O_4)_3(OH)_3](OH)_3$ und $[Fe_3(C_8H_4O_4)_3OH]_2(OH)_4$ ableiten, vgl. WEINLAND, PASCHEN, *Z. anorg. Ch.* **92**, 111. — $CoC_8H_4O_4 + 2H_2O$. Violette Krystalle; verliert das Krystallwasser an der Luft und wird dabei hell purpurfarben; schwer löslich in Wasser (EK., B.). — $NiC_8H_4O_4 + 2H_2O$. Grün (EK., B.; EPHRAIM, *B.* **51**, 659). Addition von NH_3 an das entwässerte Salz: EPH.

Funktionelle Derivate der Phthalsäure.

Phthalsäuredimethylester $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$ *(S. 797).* $D_4^{20,7}$: 1,1905; $n_\alpha^{20,7}$: 1,5110—1,5117; $n_\beta^{20,7}$: 1,515—1,516; $n_\beta^{20,7}$: 1,5270—1,5276; $n_\gamma^{20,7}$: 1,5372—1,5377 (v. AUWERS, HEINZE, *B.* **52**, 600). — Liefert in Berührung mit einem glühenden Platindraht Formaldehyd, wenig Benzoesäuremethylester, eine Verbindung $C_{16}H_{16}O_6$(?) (Blättchen; F: 210°; leicht löslich in Benzol, sehr wenig in Alkohol) und sehr geringe Mengen einer Verbindung $C_{16}H_{14}O_4$ (gelbe Blättchen; F: 309°) (H. MEYER, HOFMANN, *M.* **39**, 125). — Verwendung als Lösungsmittel für Harze: HESSE, D. R. P. 227667; *C.* **1910** II, 1579; *Frdl.* **10**, 172; für Riechstoffe: H., D. R. P. 251237; *C.* **1912** II, 1246.

Phthalsäuremonoäthylester, Phthaläthylestersäure $C_{10}H_{10}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 797).* *B.* Das Natriumsalz entsteht aus Phthalsäureanhydrid und Natriumäthylat in warmem, absolutem Alkohol (vgl. ZELINSKY, *B.* **20**, 1010). — Monokline Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff) (v. AMANN, *M.* **36**, 505). F: 47—48° (v. A.). Ein bei Zimmertemperatur flüssiges Präparat zeigte $D_4^{22,0}$: 1,1877; $n_\alpha^{22,0}$: 1,5049; $n_\beta^{22,0}$: 1,509; $n_\beta^{22,0}$: 1,5203 (v. AUWERS, HEINZE, *B.* **52**, 600). — Kinetik der Verseifung durch alkoh. Natronlauge bei 25°: WEGSCHEIDER, v. AM., *M.* **36**, 567, 600. Kinetik der Veresterung durch alkoh. Salzsäure bei 25° und 60°: W., v. AM., *M.* **36**, 666, 694.

Phthalsäurediäthylester $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_4(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ *(S. 798)*. *B.* Aus Phthalsäureanhydrid und 85%igem Alkohol in Gegenwart von wasserfreiem Calciumchlorid und wenig Salzsäure (Administration der Minen von Buchsweiler, D. R. P. 232818; *C.* **1911 I**, 1090; *Frdl.* **10**, 72). — Kp_{10}: 157° (Willstätter, Mayer, Hüni, *A.* **378**, 151); Kp_{10}: 158° (korr.); Kp_{13}: 164° (korr.) (Wegscheider, v. Amann, *M.* **36**, 595); Kp_{10}: 156—157°; Kp_{15}: 166° bis 167° (I. G. Farbenind., Priv.-Mitt.). $D_4^{17,5}$: 1,1202 (v. Auwers, Schmidt, *B.* **46**, 484); D^{25}: 1,1142 (Baker, *Soc.* **103**, 1663). Viscosität bei 25°: 0,1006 g/cm sec (B.). Oberflächenspannung bei 20,5°: 35,3 dyn/cm (Hardy, *Pr. Roy. Soc.* [A] **88**, 311; vgl. Harkins, Brown, Davies, *Am. Soc.* **39**, 357). Oberflächenspannung zwischen 20,0° (36,6 dyn/cm) und 94,1° (29,5 dyn/cm): Walden, Swinne, *Ph. Ch.* **79**, 747. Zur Oberflächenspannung zwischen 10° und 60° vgl. Morgan, Kramer, *Am. Soc.* **35**, 1838. $n_\alpha^{17,7}$: 1,4989; $n_\beta^{17,7}$: 1,503; $n_\beta^{17,7}$: 1,5136; $n_\gamma^{17,7}$: 1,5228 (v. Au., Sch.). Absorptionsspektrum in Äther: Scheiber, *A.* **389**, 168. Grenzflächenspannung gegen Wasser bei 20,5°: Hardy; vgl. Harkins, Brown, Davies, *Am. Soc.* **39**, 357. — Kinetik der Verseifung durch alkoh. Natronlauge bei 25°: Wegscheider, v. Amann, *M.* **36**, 580, 607; durch alkoh. Salzsäure bei 25°, 40° und 60°: W., v. A., *M.* **36**, 671, 700. Phthalsäurediäthylester liefert mit Harnstoff oder Thioharnstoff und Natriumäthylat in siedendem Alkohol Phthalimid (Roeder, *B.* **46**, 2564). — Verwendung von Phthalsäurediäthylester als Lösungsmittel für Harze: Hesse, D. R. P. 227667; *C.* **1910 II**, 1579; *Frdl.* **10**, 172; für Riechstoffe: H., D. R. P. 251237; *C.* **1912 II**, 1246. Phthalsäurediäthylester dient als Weichmachungsmittel für Nitrocellulose-Lacke und als Vergällungsmittel für Spiritus (vgl. F. Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. VIII [Berlin-Wien 1931], S. 472). — $C_{12}H_{14}O_4 + SnCl_4$. F: 104°; leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Benzol; wird durch Wasser sofort zersetzt (Pfeiffer, Halperin, *Z. anorg. Ch.* **87**, 343).

Saurer Phthalsäureester des d-Methyläthylcarbinols, Phthalsäure-mono-d-sek.-butylester $C_{12}H_{14}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phthalsäure-mono-dl-sek.-butylester durch fraktionierte Krystallisation des Brucinsalzes aus Aceton und Methanol (Pickard, Kenyon, *Soc.* **99**, 60, 63; **103**, 1939). — F: 46—47°. $[\alpha]_D^{20}$: +38,4° (in Alkohol; c = 5), +40,5° (in Chloroform; c = 5). — Brucinsalz $C_{33}H_{36}O_6N_2 + C_{12}H_{14}O_4$ F: 154—155°. $[\alpha]_D$: —2,9° (in Alkohol; c = 5). — Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_{12}H_{14}O_4$. F: 149—152°. $[\alpha]_D$: —20,0° (in Chloroform; c = 5).

Saurer Phthalsäureester des dl-Methyläthylcarbinols, Phthalsäure-mono-dl-sek.-butylester $C_{12}H_{14}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit dl-sek.-Butylalkohol auf 100° (Pickard, Kenyon, *Soc.* **99**, 58, 63; **103**, 1939). — Krystalle (aus Petroläther). F: 56—57°. — $KC_{12}H_{13}O_4 + C_{12}H_{14}O_4$. Nadeln (aus Aceton). F: 166—168°; wird durch warmes Wasser zersetzt.

Saurer Phthalsäureester des d-Methylpropylcarbinols $C_{13}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem sauren Phthalsäureester des dl-Methyl-propylcarbinols durch fraktionierte Krystallisation des Brucinsalzes oder des Strychninsalzes aus Aceton (Pickard, Kenyon, *Soc.* **99**, 59, 63). — F: 34°. $[\alpha]_D$: +36,9° (in Chloroform; c = 5). — Brucinsalz $C_{33}H_{36}O_6N_2 + C_{13}H_{16}O_4$. F: 154—155°. $[\alpha]_D$: —3,9° (in Alkohol; c = 5). — Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_{13}H_{16}O_4$. F: 179—181°. $[\alpha]_D$: —18,6° (in Chloroform; c = 5).

Saurer Phthalsäureester des dl-Methylpropylcarbinols $C_{13}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phthalsäureanhydrid und dl-Methylpropylcarbinol bei 100° (Pickard, Kenyon, *Soc.* **99**, 58, 63). — F: 60—61°.

Phthalsäure-di-akt.-amylester $C_{18}H_{26}O_4 = C_6H_4[CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5]_2$. Kp_{40}: 225° (korr.); D_4^{20}: 1,0281; D_4^{50}: 1,0087; D_4^{75}: 0,9888; Oberflächenspannung zwischen 20° (31,12 dyn/cm) und 100° (24,97 dyn/cm): Walden, Swinne, *Ph. Ch.* **79**, 748.

Saurer Phthalsäureester des d-Methylisopropylcarbinols $C_{13}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem sauren Phthalsäureester des dl-Methylisopropylcarbinols durch fraktionierte Krystallisation des Brucinsalzes aus Aceton (Pickard, Kenyon, *Soc.* **101**, 630). — Prismen. F: 44—45°. $[\alpha]_D$: +37,9° (in Chloroform; c = 5). — Kaliumsalz. Krystalle (aus Aceton). F: 182—184°. $[\alpha]_D$: +32,5° (in Alkohol; c = 5). — Brucinsalz $C_{33}H_{36}O_6N_2 + C_{13}H_{16}O_4$. Krystalle (aus Aceton). F: 144—146°; $[\alpha]_D$: —5,0° (in Alkohol; c = 5). — Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_{13}H_{16}O_4$. Vgl. hierüber P., K., *Soc.* **101**, 631.

Saurer Phthalsäureester des dl-Methylisopropylcarbinols $C_{13}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit dl-Methylisopropylcarbinol auf 115° (Pickard, Kenyon, *Soc.* **99**, 58; **101**, 633). — F: 38—40°.

Saurer Phthalsäureester des d-Methylbutylcarbinols $C_{14}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem (nicht näher beschriebenen) sauren Phthalsäureester des dl-Methylbutylcarbinols durch fraktionierte Krystallisation des Brucinsalzes aus Aceton (Pickard, Kenyon, *Soc.* **99**, 60, 63). — F: 29°. $[\alpha]_D$:+43,4° (in Chloroform;

c = 5), +47,0° (in Alkohol; c = 5). — Brucinsalz $C_{33}H_{36}O_4N_2 + C_{14}H_{18}O_4$. F: 144—145°. $[\alpha]_D$: —4,0° (in Alkohol; c = 5).

Saurer Phthalsäureester des d-Äthylpropylcarbinols $C_{14}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man löst den sauren Phthalsäureester des dl-Äthylpropylcarbinols in Aceton, fällt die l-Komponente mit Brucin und führt das in der Mutterlauge verbleibende Brucinsalz der d-Komponente in das Strychninsalz über (PICKARD, KENYON, *Soc.* **103**, 1942; K., *Soc.* **105**, 2238). — Krystalle (aus Petroläther). F: 73—74°. $[\alpha]_D$: +6,0° (in Alkohol; c = 5), +5,2° (in Chloroform; c = 6). Rotationsdispersion von Lösungen in Alkohol, Chloroform und CS_2: K. — Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_{14}H_{18}O_4$. Krystalle (aus Alkohol). F: 191—192°. $[\alpha]_D$: —23,0° (in Chloroform; c = 5,5); Rotationsdispersion der Lösungen in Chloroform: K., *Soc.* **105**, 2237.

Saurer Phthalsäureester des l-Äthylpropylcarbinols $C_{14}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Nadeln (aus Petroläther). F: 73—74° (PICKARD, KENYON, *Soc.* **103**, 1942). $[\alpha]_D$: —7,3° (in Alkohol; c = 5), —5,8° (in Chloroform; c = 5); Rotationsdispersion der Lösung in Chloroform: K., *Soc.* **105**, 2238. — Chinidinsalz $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_{14}H_{18}O_4$. F: 161—162°; $[\alpha]_D$: +122,5° (in Alkohol; c = 5); Rotationsdispersion der Lösung in Alkohol: K., *Soc.* **105**, 2237. — Brucinsalz $C_{33}H_{36}O_4N_2 + C_{14}H_{18}O_4$. Prismen (aus Aceton). F: 132—133°; $[\alpha]_D^{20}$: —8,9° (in Alkohol; c = 5) (P., K.).

Saurer Phthalsäureester des dl-Äthylpropylcarbinols $C_{14}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit dl-Äthylpropylcarbinol auf 110—120° (PICKARD, KENYON, *Soc.* **103**, 1937, 1942). — Krystalle (aus Petroläther). F: 76—77°.

Saurer Phthalsäureester des d-Äthylisopropylcarbinols $C_{14}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem sauren Phthalsäureester des dl-Äthylisopropylcarbinols durch Krystallisation des Strychninsalzes aus Alkohol; aus der Mutterlauge gewinnt man durch Behandlung mit Brucin den (nicht näher beschriebenen) sauren Phthalsäureester des l-Äthylisopropylcarbinols (PICKARD, KENYON, *Soc.* **101**, 632). — F: 74—75°. $[\alpha]_D$: —0,5° (in Chloroform; c = 5), —4,0° (in Alkohol; c = 5). — Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_{14}H_{18}O_4$. Krystalle (aus Alkohol). F: 212°. $[\alpha]_D$: —15,8° (in Chloroform; c = 5).

Saurer Phthalsäureester des dl-Äthylisopropylcarbinols $C_{14}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit dl-Äthylisopropylcarbinol auf 115° (PICKARD, KENYON, *Soc.* **99**, 58; **101**, 633). — Krystalle (aus Petroläther). F: 69—71°.

Saurer Phthalsäureester des d-Methylisobutylcarbinols $C_{14}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. — Brucinsalz $C_{33}H_{36}O_4N_2 + C_{14}H_{18}O_4$. F: 167—168°; $[\alpha]_D$: —4,2° (in Alkohol; c = 5) (PICKARD, KENYON, *Soc.* **99**, 60).

Saurer Phthalsäureester des d-Methyl-tert.-butyl-carbinols $C_{14}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)_3$. *B.* Man löst den sauren Phthalsäureester des dl-Methyl-tert.-butyl-carbinols in Aceton, fällt die d-Komponente mit Brucin und führt das in der Mutterlauge verbleibende Brucinsalz der l-Komponente in das Cinchonidinsalz über (PICKARD, KENYON, *Soc.* **105**, 1120). — Prismen (aus Petroläther). F: 86—87°. $[\alpha]_D$: +63,9° (in Chloroform; c = 5). — Brucinsalz $C_{33}H_{36}O_4N_2 + C_{14}H_{18}O_4$. Nadeln (aus Aceton). F: 148—151°. $[\alpha]_D$: —4,2° (in Alkohol; c = 5). — Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_{14}H_{18}O_4$. Krystalle (aus Alkohol). F: 214°. $[\alpha]_D$: —15,5° (in Chloroform; c = 5).

Saurer Phthalsäureester des l-Methyl-tert.-butyl-carbinols $C_{14}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)_3$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Wurde nicht optisch einheitlich erhalten; $[\alpha]_D$: —59,7° (in Chloroform; c = 5) (PICKARD, KENYON, *Soc.* **105**, 1123). — Cinchonidinsalz $C_{19}H_{22}ON_2 + C_{14}H_{18}O_4$. Wurde nicht optisch einheitlich erhalten. Krystalle (aus Aceton). F: 121°. Sehr leicht löslich in Aceton. $[\alpha]_D$: —62,2° (in Alkohol; c = 5).

Saurer Phthalsäureester des dl-Methyl-tert.-butyl-carbinols $C_{14}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)_3$. *B.* Durch Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit dl-Methyl-tert.-butyl-carbinol auf 115° (PICKARD, KENYON, *Soc.* **99**, 58; **105**, 1120). — Prismen (aus Petroläther). F: 85—86°.

Saurer Phthalsäureester des d-Methyl-n-amyl-carbinols $C_{15}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Man erhält die d-Komponente aus dem sauren Phthalsäureester des dl-Methyl-n-amyl-carbinols über das Brucin- oder Strychninsalz, die l-Komponente über das Cinchonidinsalz (PICKARD, KENYON, *Soc.* **99**, 59, 63). — Krystalle (aus Petroläther). F: 76,5°. $[\alpha]_D$: +43,9° (in Chloroform; c = 5), +48,6° (in Alkohol; c = 5). — Brucinsalz $C_{33}H_{36}O_4N_2 + C_{15}H_{20}O_4$. F: 137—138°. $[\alpha]_D$: —4,4° (in Alkohol; c = 5). — Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_{15}H_{20}O_4$. F: 203—204°. $[\alpha]_D$: —18,9° (in Chloroform; c = 5).

Saurer Phthalsäureester des l-Methyl-n-amyl-carbinols $C_{15}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Krystalle (aus Petroläther). F: 76,5°; $[\alpha]_D$: —43,8° (in Chloroform; c = 5), —48,5° (in Alkohol; c = 5) (PICKARD, KENYON, *Soc.* **99**, 63). — Cinchonidinsalz $C_{19}H_{22}ON_2 + C_{15}H_{20}O_4$. F: 108—109°. $[\alpha]_D$: —70,4° (in Alkohol; c = 5).

Saurer Phthalsäureester des dl-Methyl-n-amyl-carbinols $C_{15}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit dl-Methyl-n-amyl-carbinol auf 115° (PICKARD, KENYON, *Soc.* **99**, 58, 63). — Krystalle (aus Petroläther). F: 57—58°.

Saurer Phthalsäureester des d-Äthylbutylcarbinols $C_{15}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem sauren Phthalsäureester des dl-Äthylbutylcarbinols durch fraktionierte Krystallisation des Strychninsalzes aus Methanol (PICKARD, KENYON, *Soc.* **103**, 1943). — Nadeln (aus Petroläther). F: 47—48°. $[\alpha]_D^{20}$: +19,8° (in Alkohol; c = 5), +16,6° (in Chloroform; c = 5). Rotationsdispersion von Lösungen in Alkohol und Chloroform: K., *Soc.* **105**, 2239. — Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_{15}H_{20}O_4$. Prismen (aus Methanol). F: 176°; $[\alpha]_D^{20}$: —24,3° (in Chloroform; c = 5) (P., K.); $[\alpha]_D$: —14,9° (in Alkohol; c = 5); Rotationsdispersion in Alkohol: K.

Saurer Phthalsäureester des dl-Äthylbutylcarbinols $C_{15}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt Phthalsäureanhydrid mit dl-Äthylbutylcarbinol auf 110—120° (PICKARD, KENYON, *Soc.* **103**, 1937, 1943). — Nadeln (aus Petroläther). F: 53—54°.

Saurer Phthalsäureester des d-Propylisopropylcarbinols $C_{15}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man löst den sauren Phthalsäureester des dl-Propylisopropylcarbinols in Chloroform, fällt die d-Komponente mit Strychnin und führt das in der Mutterlauge verbleibende Strychninsalz der l-Komponente in das Brucinsalz über (PICKARD, KENYON, *Soc.* **101**, 633). — Krystalle (aus Äther). F: 79—80°. $[\alpha]_D$: +7,9° (in Chloroform; c = 5), +8,4° (in Alkohol; c = 5). — Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_{15}H_{20}O_4$. Krystalle (aus Alkohol + Spuren Chloroform). F: 212°. $[\alpha]_D$: —19,0° (in Chloroform; c = 5).

Saurer Phthalsäureester des l-Propylisopropylcarbinols $C_{15}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — $[\alpha]_D$: —7,8° (in Chloroform; c = 5), —8,0° (in Alkohol; c = 5) (PICKARD, KENYON, *Soc.* **101**, 633). — Brucinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_{15}H_{20}O_4$. Krystalle (aus Aceton). F: 136°. $[\alpha]_D$: —10,9° (in Alkohol; c = 5).

Saurer Phthalsäureester des dl-Propylisopropylcarbinols $C_{15}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man erhitzt dl-Propylisopropylcarbinol mit Phthalsäureanhydrid auf 115° (PICKARD, KENYON, *Soc.* **99**, 58; **101**, 633). — Krystalle (aus Petroläther). F: 59—60°.

Saurer Phthalsäureester des d-Methyl-n-hexyl-carbinols $C_{16}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$ *(S. 798)*. Viscosität zwischen 65° (unterkühlt) und 85°: THOLE, *Soc.* **103**, 24; in Benzol bei 25°: DUNSTAN, TH., *Soc.* **97**, 1251. $[\alpha]_D^{20}$: +48,7° (in Alkohol; c = 5), +44,1° (in Chloroform; c = 5); Rotationsdispersion von Lösungen in Alkohol, Chloroform, Benzol, CS_2, Eisessig und Äthylacetat: PICKARD, KENYON, *Soc.* **105**, 883. — $NaC_{16}H_{21}O_4$. Nadeln (aus Aceton). F: 182°; $[\alpha]_D$: +15,4° (in Wasser; c = 5), +28,9° (in Alkohol; c = 5); Rotationsdispersion von Lösungen: P., K., *Soc.* **105**, 853. — Brucinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_{16}H_{22}O_4$. Prismen (aus Aceton). F: 151°; $[\alpha]_D$: —5,4° (in Alkohol; c = 5) (PICKARD, KENYON, *Soc.* **91**, 2059; **99**, 60). — Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_{16}H_{22}O_4$. F: 180°; $[\alpha]_D$: —18,7° (in Chloroform; c = 5) (PICKARD, KENYON, *Soc.* **99**, 61).

Saurer Phthalsäureester des l-Methyl-n-hexyl-carbinols $C_{16}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$ *(S. 798)*. — Cinchonidinsalz $C_{19}H_{22}ON_2 + C_{16}H_{22}O_4$. F: 112—116°; $[\alpha]_D$: —68,0° (in Alkohol; c = 5) (PICKARD, KENYON, *Soc.* **99**, 61).

Saurer Phthalsäureester des dl-Methyl-n-hexyl-carbinols $C_{16}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$ *(S. 798)*. Viscosität zwischen 65° und 85°: THOLE, *Soc.* **103**, 24. Viscosität in Benzol bei 25°: DUNSTAN, THOLE, *Soc.* **97**, 1251.

Saurer Phthalsäureester des d-Äthyl-n-amyl-carbinols $C_{16}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem sauren Phthalsäureester des dl-Äthyl-n-amylcarbinols durch fraktionierte Krystallisation des Strychninsalzes aus Methanol (PICKARD, KENYON, *Soc.* **103**, 1944). — Tafeln (aus Petroläther). F: 66—68° (P., K.), 65,5—66° (SCHIMMEL & Co., *C.* **1913 I**, 1973). $[\alpha]_D^{20}$: +16,96° (in Chloroform; c = 5), +21,7° (in Alkohol; c = 5) (P., K.). — Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_{16}H_{22}O_4$. Krystalle (aus Methanol). F: 164—166°; $[\alpha]_D^{20}$: —24,4° (in Chloroform; c = 5) (P., K.).

Saurer Phthalsäureester des dl-Äthyl-n-amyl-carbinols $C_{16}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit dl-Äthyl-n-amyl-carbinol auf 110—120° (P., K., *Soc.* **103**, 1937, 1944). — Tafeln (aus Petroläther).

F: 62—63° (P., K.), 65—65,5° (SCHIMMEL & Co., *C.* **1913** I, 1973). — Brucinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_{16}H_{22}O_4$ (vermutlich Gemisch der beiden diastereoisomeren Formen). Erweicht bei 102° bis 107°; F: 121—123°; $[\alpha]_D^{20}$: —9,0° (in Alkohol; c = 5) (P., K.).

Saurer Phthalsäureester des d-Isopropylbutylcarbinols $C_{16}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man löst den sauren Phthalsäureester des dl-Isopropylbutylcarbinols in Aceton, fällt die d-Komponente mit Strychnin und führt das in der Mutterlauge verbleibende Strychninsalz der l-Komponente in das Brucinsalz über (PICKARD, KENYON, *Soc.* **101**, 634). — Krystalle (aus Petroläther). F: 61—62°. $[\alpha]_D$: +13,9° (in Chloroform; c = 5), +12,8° (in Alkohol; c = 5).

Saurer Phthalsäureester des l-Isopropylbutylcarbinols $C_{16}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Krystalle (aus Petroläther). F: 61—62°; $[\alpha]_D$: —13,8° (in Chloroform; c = 5), —12,9° (in Alkohol; c = 5) (PICKARD, KENYON, *Soc.* **101**, 634).

Saurer Phthalsäureester des dl-Isopropylbutylcarbinols $C_{16}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man erhitzt dl-Isopropylbutylcarbinol mit Phthalsäureanhydrid auf 115° (PICKARD, KENYON, *Soc.* **99**, 58; **101**, 634). — Krystalle (aus Petroläther). F: 47—48°.

Saurer Phthalsäureester des d-Methyl-n-heptyl-carbinols $C_{17}H_{24}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem sauren Phthalsäureester des dl-Methyl-n-heptyl-carbinols über das Brucinsalz in Aceton oder über das Strychninsalz in Chloroform (PICKARD, KENYON, *Soc.* **99**, 59, 63). — Krystalle (aus Petroläther). F: 58—59°. $[\alpha]_D$: +41,2° (in Chloroform; c = 5), +46,1° (in Alkohol; c = 5). — Brucinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_{17}H_{24}O_4$. F: 140—142°. $[\alpha]_D$: —5,0° (in Alkohol; c = 5). — Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_{17}H_{24}O_4$. F: 142—143°. $[\alpha]_D$: —19,5° (in Chloroform; c = 5).

Saurer Phthalsäureester des dl-Methyl-n-heptyl-carbinols $C_{17}H_{24}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Aus Phthalsäureanhydrid und dl-Methyl-n-heptylcarbinol bei 115° (PICKARD, KENYON, *Soc.* **99**, 58, 63). — F: 42—44°.

Saurer Phthalsäureester des d-Äthyl-n-hexyl-carbinols $C_{17}H_{24}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. *B.* Man erhält die d-Komponente aus dem sauren Phthalsäureester des dl-Äthyl-n-hexyl-carbinols über das Brucinsalz oder Strychninsalz, die l-Komponente über das Cinchonidinsalz (PICKARD, KENYON, *Soc.* **99**, 60, 63; **103**, 1938, 1945). — Krystalle (aus Petroläther). F: 54—55°. $[\alpha]_D^{20}$: +14,1° (in Chloroform; c = 5), +19,4° (in Alkohol; c = 5). — Brucinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_{17}H_{24}O_4$. F: 108—110°. $[\alpha]_D$: —11,4° (in Alkohol; c = 5). — Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_{17}H_{24}O_4$. Prismen (aus Methanol). F: 146—147°. $[\alpha]_D^{20}$: —23,4° (in Chloroform; c = 5).

Saurer Phthalsäureester des l-Äthyl-n-hexyl-carbinols $C_{17}H_{24}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Krystalle (aus Petroläther). F: 54—55°; $[\alpha]_D^{20}$: —13,7° (in Chloroform; c = 5); $[\alpha]_D$: —19,5° (in Alkohol; c = 5) (PICKARD, KENYON, *Soc.* **99**, 61, 63; **103**, 1945). — Cinchonidinsalz $C_{19}H_{22}ON_2 + C_{17}H_{24}O_4$. F: 115—118°. $[\alpha]_D$: —60,5° (in Alkohol; c = 5).

Saurer Phthalsäureester des dl-Äthyl-n-hexyl-carbinols $C_{17}H_{24}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Phthalsäureanhydrid und dl-Äthyl-n-hexyl-carbinol bei 115° (PICKARD, KENYON, *Soc.* **99**, 58, 63). — Krystalle (aus Petroläther). F: 47—49°.

Saurer Phthalsäureester des d-Isopropyl-n-amyl-carbinols $C_{17}H_{24}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem sauren Phthalsäureester des dl-Isopropyl-n-amyl-carbinols durch fraktionierte Krystallisation des Strychninsalzes aus Alkohol (PICKARD, KENYON, *Soc.* **101**, 634). — Öl. Erstarrt nicht bei —15°. $[\alpha]_D$: +13,5° (in Chloroform; c = 5), +15,1° (in Alkohol; c = 5). — Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_{17}H_{24}O_4$. Krystalle (aus Alkohol). F: 181—182°. $[\alpha]_D$: —18,2° (in Chloroform; c = 5).

Saurer Phthalsäureester des dl-Isopropyl-n-amyl-carbinols $C_{17}H_{24}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_2 \cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt dl-Isopropyl-n-amyl-carbinol mit Phthalsäureanhydrid auf 115° (PICKARD, KENYON, *Soc.* **99**, 58; **101**, 633). — Öl.

Saurer Phthalsäureester des d-Methyl-n-octyl-carbinols $C_{18}H_{26}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem sauren Phthalsäureester des dl-Methyl-n-octyl-carbinols durch fraktionierte Krystallisation des Brucinsalzes oder des Strychninsalzes aus Aceton (PICKARD, KENYON, *Soc.* **99**, 59, 63). — F: 38—39°. $[\alpha]_D$: +39,0° (in Chloroform; c = 5), +45,2° (in Alkohol; c = 5). — Brucinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_{18}H_{26}O_4$. F: 136° bis 138°. $[\alpha]_D$: —6,0° (in Alkohol; c = 5). — Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_{18}H_{26}O_4$. F: 136—137°. $[\alpha]_D$: —18,4° (in Chloroform; c = 5).

Saurer Phthalsäureester des dl-Methyl-n-octyl-carbinols $C_{18}H_{26}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. *B.* Aus Phthalsäureanhydrid und dl-Methyl-n-octylcarbinol bei 115° (PICKARD, KENYON, *Soc.* **99**, 58, 63). — F: 48—49°.

Saurer Phthalsäureester des l-Äthyl-n-heptyl-carbinols $C_{18}H_{26}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem sauren Phthalsäureester des dl-Äthyl-n-heptyl-carbinols durch fraktionierte Krystallisation des Strychninsalzes aus Aceton und Methanol (PICKARD, KENYON, *Soc.* **103**, 1945). — F: 32—33°. $[\alpha]_D^{20}$: —12,7° (in Chloroform; c = 5), —17,3° (in Alkohol; c = 5). — Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_{18}H_{26}O_4$. Krystalle (aus Methanol). F: 140—141°. $[\alpha]_D^{20}$: —18,2° (in Chloroform; c = 5).

Saurer Phthalsäureester des dl-Äthyl-n-heptyl-carbinols $C_{18}H_{26}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit dl-Äthyl-n-heptyl-carbinol auf 110—120° (PICKARD, KENYON, *Soc.* **103**, 1937, 1945). — Öl. — Brucinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_{18}H_{26}O_4$ (vermutlich Gemisch der beiden diastereoisomeren Formen). Krystalle (aus Aceton). F: 112—114°. $[\alpha]_D^{20}$: —7,5° (in Alkohol; c = 5).

Saurer Phthalsäureester des d-Isopropyl-n-hexyl-carbinols $C_{18}H_{26}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem sauren Phthalsäureester des dl-Isopropyl-n-hexyl-carbinols durch fraktionierte Krystallisation des Strychninsalzes aus Aceton und Methanol (PICKARD, KENYON, *Soc.* **101**, 633, 636). — Nadeln (aus Petroläther). F: 49—50°. $[\alpha]_D$: +11,9° (in Chloroform; c = 5), +17,1° (in Alkohol; c = 5). — Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_{18}H_{26}O_4$. Nadeln (aus Methanol). F: 170—171°. $[\alpha]_D$: —22,7° (in Chloroform; c = 5).

Saurer Phthalsäureester des dl-Isopropyl-n-hexyl-carbinols $C_{18}H_{26}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt dl-Isopropyl-n-hexyl-carbinol mit Phthalsäureanhydrid auf 115° (PICKARD, KENYON, *Soc.* **99**, 58; **101**, 633). — Öl.

Saurer Phthalsäureester des d-Methyl-n-nonyl-carbinols $C_{19}H_{28}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem sauren Phthalsäureester des dl-Methyl-n-nonyl-carbinols durch fraktionierte Krystallisation des Brucinsalzes oder des Strychninsalzes aus Aceton (PICKARD, KENYON, *Soc.* **99**, 59, 63). — F: 31—32°. $[\alpha]_D$: +37,3° (in Chloroform; c = 5), +44,3° (in Alkohol; c = 5). — Brucinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_{19}H_{28}O_4$. F: 113° bis 116°. $[\alpha]_D$: —5,2° (in Alkohol; c = 5). — Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_{19}H_{28}O_4$. F: 144—145°. $[\alpha]_D$: —17,1° (in Chloroform; c = 5).

Saurer Phthalsäureester des dl-Methyl-n-nonyl-carbinols $C_{19}H_{28}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. *B.* Aus Phthalsäureanhydrid und dl-Methyl-n-nonyl-carbinol bei 115° (PICKARD, KENYON, *Soc.* **99**, 58, 63). — F: 49—50°.

Saurer Phthalsäureester des l-Äthyl-n-octyl-carbinols $C_{19}H_{28}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem sauren Phthalsäureester des dl-Äthyl-n-octyl-carbinols durch fraktionierte Krystallisation des Strychninsalzes aus Methanol (PICKARD, KENYON, *Soc.* **103**, 1938, 1946). — Öl. $[\alpha]_D^{20}$: —16,1° (in Alkohol; c = 5), —11,9° (in Chloroform; c = 5). — Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_{19}H_{28}O_4$. Krystalle (aus Methanol). F: 142° bis 143°. $[\alpha]_D^{20}$: —16,8° (in Chloroform; c = 5).

Saurer Phthalsäureester des dl-Äthyl-n-octyl-carbinols $C_{19}H_{28}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. *B.* Aus Phthalsäureanhydrid und dl-Äthyl-n-octyl-carbinol bei 110—120° (PICKARD, KENYON, *Soc.* **103**, 1937, 1946). — Öl.

Saurer Phthalsäureester des d-Methyl-n-decyl-carbinols $C_{20}H_{30}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem sauren Phthalsäureester des dl-Methyl-n-decyl-carbinols durch fraktionierte Krystallisation des Brucinsalzes aus Aceton (PICKARD, KENYON, *Soc.* **99**, 59, 63). — F: 28°. $[\alpha]_D$: +35,6° (in Chloroform; c = 5), +43,4° (in Alkohol; c = 5). — Brucinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_{20}H_{30}O_4$. F: 123—124°. $[\alpha]_D$: —6,1° (in Alkohol; c = 5).

Saurer Phthalsäureester des dl-Methyl-n-decyl-carbinols $C_{20}H_{30}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$. *B.* Aus Phthalsäureanhydrid und dl-Methyl-n-decyl-carbinol bei 115° (PICKARD, KENYON, *Soc.* **99**, 58, 63). — Krystalle (aus Petroläther). F: 50° bis 51°.

Saurer Phthalsäureester des l-Äthyl-n-nonyl-carbinols $C_{20}H_{30}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem sauren Phthalsäureester des dl-Äthyl-n-nonyl-carbinols durch fraktionierte Krystallisation des Strychninsalzes aus Methanol (PICKARD, KENYON, *Soc.* **103**, 1948). — Nadeln. F: 25°. $[\alpha]_D^{20}$: —15,6° (in Alkohol; c = 5), —11,8° (in Chloroform; c = 5). — Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_{20}H_{30}O_4$. Krystalle (aus Methanol). F: 129—130°. $[\alpha]_D^{20}$: —16,1° (in Chloroform; c = 5).

Saurer Phthalsäureester des dl-Äthyl-n-nonyl-carbinols $C_{20}H_{30}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt Phthalsäureanhydrid mit dl-Äthyl-n-nonyl-carbinol auf 110—120° (PICKARD, KENYON, *Soc.* **103**, 1937, 1948). — Krystalle (aus Petroläther). F: 31—32°.

Saurer Phthalsäureester des d-Isopropyl-n-octyl-carbinols $C_{20}H_{30}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem sauren Phthalsäureester des dl-Iso-

propyl-n-octyl-carbinols durch fraktionierte Krystallisation des Strychninsalzes aus Aceton (PICKARD, KENYON, *Soc.* **101**, 636). — Nadeln. F: 47—48°. $[\alpha]_D$: +16,9° (in Chloroform; c = 5), +17,2° (in Alkohol; c = 5). — Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_{20}H_{20}O_4$. Krystalle (aus Aceton). F: 174—175°. $[\alpha]_D$: —19,9° (in Chloroform; c = 5).

Saurer Phthalsäureester des dl-Isopropyl-n-octyl-carbinols $C_{20}H_{30}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt dl-Isopropyl-n-octyl-carbinol mit Phthalsäureanhydrid auf 115° (PICKARD, KENYON, *Soc.* **99**, 58; **101**, 629, 633). — Krystalle (aus Petroläther). F: 55°.

Saurer Phthalsäureester des d-Methyl-n-undecyl-carbinols $C_{21}H_{32}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_9 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem sauren Phthalsäureester des dl-Methyl-n-undecyl-carbinols durch fraktionierte Krystallisation des Brucinsalzes oder des Strychninsalzes aus Aceton (PICKARD, KENYON, *Soc.* **99**, 59, 63). — F: 26°. $[\alpha]_D$: +35,5° (in Chloroform; c = 5), +41,1° (in Alkohol; c = 5). — Brucinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_{21}H_{32}O_4$. F: 120° bis 122°. $[\alpha]_D$: —5,7° (in Alkohol; c = 5). — Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_{21}H_{32}O_4$. F: 142—143°. $[\alpha]_D$: —18,7° (in Chloroform; c = 5).

Saurer Phthalsäureester des dl-Methyl-n-undecyl-carbinols $C_{21}H_{32}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_9 \cdot CH_3$. *B.* Aus Phthalsäureanhydrid und dl-Methyl-n-undecyl-carbinol bei 115° (PICKARD, KENYON, *Soc.* **99**, 58, 63). — Krystalle (aus Petroläther). F: 58—59°.

Saurer Phthalsäureester des d-Äthyl-n-decyl-carbinols $C_{21}H_{32}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$. *B.* Man löst den sauren Phthalsäureester des dl-Äthyl-n-decyl-carbinols in Methanol und fällt die d-Komponente mit Strychnin; das Strychninsalz der l-Komponente erhält man durch Einengen der Mutterlauge (PICKARD, KENYON, *Soc.* **103**, 1948). — Krystalle. F: 35—35,5°. $[\alpha]_D^{20}$: +12,8° (in Chloroform; c = 5), +17,6° (in Alkohol; c = 5). — Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_{21}H_{32}O_4$. Krystalle (aus Methanol). F: 132°. $[\alpha]_D^{20}$: —24,8° (in Chloroform; c = 5).

Saurer Phthalsäureester des l-Äthyl-n-decyl-carbinols $C_{21}H_{32}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — F: 35—35,5°; $[\alpha]_D^{20}$: —12,8° (in Chloroform; c = 5), —17,7° (in Alkohol; c = 5) (PICKARD, KENYON, *Soc.* **103**, 1949). — Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_{21}H_{32}O_4$. F: 119—120°. $[\alpha]_D^{20}$: —14,6° (in Chloroform; c = 5).

Saurer Phthalsäureester des dl-Äthyl-n-decyl-carbinols $C_{21}H_{32}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt Phthalsäureanhydrid mit dl-Äthyl-n-decyl-carbinol auf 110—120° (PICKARD, KENYON, *Soc.* **103**, 1937, 1948). — F: 46—47°. Sehr leicht löslich in Petroläther.

Saurer Phthalsäureester des l-Äthyl-n-undecyl-carbinols $C_{23}H_{34}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_9 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem sauren Phthalsäureester des dl-Äthyl-n-undecyl-carbinols durch fraktionierte Krystallisation des Strychninsalzes aus Methanol (PICKARD, KENYON, *Soc.* **103**, 1951). — Nadeln (aus Petroläther). F: 33°. $[\alpha]_D^{20}$: —13,8° (in Chloroform; c = 5), —17,4° (in Alkohol; c = 5). — Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_{23}H_{34}O_4$. Prismen (aus Methanol). F: 100—101°. $[\alpha]_D^{20}$: —14,0° (in Chloroform; c = 5).

Saurer Phthalsäureester des dl-Äthyl-n-undecyl-carbinols $C_{23}H_{34}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_9 \cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt Phthalsäureanhydrid mit dl-Äthyl-n-undecyl-carbinol auf 110—120° (PICKARD, KENYON, *Soc.* **103**, 1937, 1951). — Krystalle (aus Petroläther). F: 58—60°.

Saurer Phthalsäureester des d-Isopropyl-n-decyl-carbinols $C_{23}H_{34}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem sauren Phthalsäureester des dl-Isopropyl-n-decyl-carbinols durch fraktionierte Krystallisation des Strychninsalzes aus Aceton (PICKARD, KENYON, *Soc.* **101**, 633). — Krystalle (aus Petroläther). F: 65—66°. $[\alpha]_D$: +14,2° (in Chloroform; c = 5), +16,8° (in Alkohol; c = 5).

Saurer Phthalsäureester des dl-Isopropyl-n-decyl-carbinols $C_{23}H_{34}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt dl-Isopropyl-n-decyl-carbinol mit Phthalsäureanhydrid auf 115° (PICKARD, KENYON, *Soc.* **99**, 58; **101**, 633). — Krystalle (aus Petroläther). F: 58—59°.

Saurer Phthalsäureester des l-Äthyl-n-dodecyl-carbinols $C_{25}H_{38}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3$. *B.* Aus dem sauren Phthalsäureester des dl-Äthyl-n-dodecyl-carbinols durch fraktionierte Krystallisation des Strychninsalzes aus Methanol (PICKARD, KENYON, *Soc.* **103**, 1951). — Krystalle (aus Petroläther). F: 46—47°. $[\alpha]_D^{20}$: —13,2° (in Chloroform; c = 5), —17,0° (in Alkohol; c = 5). — Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_{25}H_{38}O_4$. Krystalle (aus Methanol). F: 103—104°. $[\alpha]_D^{20}$: —12,5° (in Chloroform; c = 5).

Saurer Phthalsäureester des dl-Äthyl-n-dodecyl-carbinols $C_{25}H_{38}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt Phthalsäureanhydrid mit dl-Äthyl-

n-dodecyl-carbinol auf 110—120° (PICKARD, KENYON, *Soc.* **103**, 1937, 1951). — Krystalle (aus Petroläther). F: 54—55°.

Phthalsäuremonocetylester $C_{24}H_{38}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$. *B.* Aus Cetylalkohol und Phthalsäureanhydrid (WILLSTÄTTER, MAYER, HÜNI, *A.* **378**, 90). — Paraffinartige, undeutliche Krystalle (aus Benzol oder Chloroform). F: 61—62°. — Natriumsalz. Leicht löslich in Äther, sehr wenig in Wasser. — Kaliumsalz. Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Äther, leicht in Alkohol + Äther. — $AgC_{24}H_{37}O_4$. Krystalle (aus Benzol, Äther oder Alkohol). Ziemlich leicht löslich in kaltem Benzol, schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther.

Saurer Phthalsäureester des 1-Äthyl-n-tridecyl-carbinols $C_{24}H_{38}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH_3$. *B.* Aus dem sauren Phthalsäureester des dl-Äthyl-n-tridecyl-carbinols durch fraktionierte Krystallisation des Strychninsalzes aus Aceton (PICKARD, KENYON, *Soc.* **103**, 1952). — Nadeln (aus Petroläther). F: 51°. $[\alpha]_D^{20}$: —12,6° (in Chloroform; c = 5), —16,5° (in Alkohol; c = 5). — Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_{24}H_{38}O_4$. Stäbchen (aus Aceton). F: 103—104°. $[\alpha]_D^{20}$: —14,7° (in Chloroform; c = 5).

Saurer Phthalsäureester des dl-Äthyl-n-tridecyl-carbinols $C_{24}H_{38}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt Phthalsäureanhydrid mit dl-Äthyl-n-tridecyl-carbinol auf 110—120° (PICKARD, KENYON, *Soc.* **103**, 1937, 1952). — Nadeln (aus Petroläther). F: 51—52°.

Saurer Phthalsäureester des 1-Äthyl-n-pentadecyl-carbinols $C_{26}H_{42}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{13} \cdot CH_3$. *B.* Aus dem sauren Phthalsäureester des dl-Äthyl-n-pentadecyl-carbinols durch fraktionierte Krystallisation des Strychninsalzes aus Methanol (PICKARD, KENYON, *Soc.* **103**, 1953). — F: 32—33°. $[\alpha]_D^{20}$: —12,2° (in Chloroform; c = 5), —15,6° (in Alkohol; c = 5). — Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_{26}H_{42}O_4$. Krystalle (aus Methanol). F: 108—109°. $[\alpha]_D^{20}$: —12,6° (in Chloroform; c = 5).

Saurer Phthalsäureester des dl-Äthyl-n-pentadecyl-carbinols $C_{26}H_{42}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{13} \cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt Phthalsäureanhydrid mit dl-Äthyl-n-pentadecyl-carbinol auf 110—120° (PICKARD, KENYON, *Soc.* **103**, 1937, 1953). — Wurde nicht rein erhalten. Krystalle (aus Petroläther). F: 39—41°.

Saurer Phthalsäureester des Phytanols $C_{28}H_{46}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{20}H_{41}$. *B.* Durch Kochen von Phytanol mit Phthalsäureanhydrid in Benzol (WILLSTÄTTER, MAYER, HÜNI, *A.* **378**, 97). — Sirup. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Natriumsalz. Löslich in Äther. — $AgC_{28}H_{45}O_4$. Krystalle (aus Alkohol oder Methanol). F: 106—106,5°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und heißem Ligroin.

Neutraler Phthalsäureester des Alkohols $C_{30}H_{62}O$ **aus Carnaubawachs**[1] $C_{68}H_{126}O_4 = C_6H_4(CO_2 \cdot C_{30}H_{61})_2$. *B.* Beim Erwärmen des Alkohols $C_{30}H_{62}O$ aus Carnaubawachs mit Phthalsäureanhydrid in Benzol oder Pyridin (HEIDUSCHKA, GAREIS, *J. pr.* [2] **99**, 303). — Krystalle (aus Benzin). F: 82° (H., G.), 79° (GASCARD, *J. Pharm. Chim.* [5] **28**, 54).

Phthalsäuredimelissylester, Phthalsäuredimyricylester $C_{70}H_{130}O_4 = C_6H_4(CO_2 \cdot C_{31}H_{63})_2$[2]. *B.* Beim Erwärmen von Myricylalkohol mit Phthalsäureanhydrid in Benzol oder Pyridin (HEIDUSCHKA, GAREIS, *J. pr.* [2] **99**, 309). — F: 81,5°.

Saurer Phthalsäureester des Hexen-(3)-ols-(1) $C_{14}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Hexen-(3)-ol-(1) mit Phthalsäureanhydrid in Benzol (WALBAUM, *J. pr.* [2] **96**, 250). — Öl. — $AgC_{14}H_{15}O_4$. Prismen (aus Alkohol). F: 126°.

Saurer Phthalsäureester des inaktiven 1-Methyl-cyclohexanols-(3) $C_{15}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 1-Methyl-cyclohexanol-(3) mit Phthalsäureanhydrid auf 115° (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* **101**, 110, 115). — Stäbchen (aus Petroläther). F: 93°.

Saurer Phthalsäureester eines schwach rechtsdrehenden Carvomenthols $C_{18}H_{24}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man löst den sauren Phthalsäureester des dl-Carvomenthols aus Carvenon *(Hptw. Bd. VI, S. 27)* in Alkohol, fällt die l-Komponente mit Strychnin unter Zusatz von Äther und isoliert die d-Komponente aus dem in

---

[1]) Für diesen Alkohol (vgl. Ergw. Bd. I, S. 222) wird von PUMMERER, KRANZ (*B.* **62**, 2620) neuerdings wieder die Formel $C_{31}H_{64}O$ befürwortet. Demnach wären die oben beschriebenen Ester des Alkohols aus Carnaubawachs und des Myricylalkohols aus Bienenwachs identisch. Die Angaben von GASCARD *(J. Pharm. Chim.* [5] **28**, 54; *Hptw. S. 799)* über Phthalsäure-monomyricylester und -dimyricylester beziehen sich auf den Alkohol aus Carnaubawachs.

[2]) Vgl. Anm. 1.

der Mutterlauge verbleibenden Strychninsalz über das Silbersalz (PAOLINI, *R. A. L.* [5] **28** II, 85, 136). — Nadeln (aus Petroläther). F: 109°. $[\alpha]_D$: +4,6° (in Alkohol; c = 14). — $AgC_{18}H_{23}O_4$. Krystalle (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser. — Strychninsalz. Sehr leicht löslich in Alkohol + Äther.

Saurer Phthalsäureester eines schwach linksdrehenden Carvomenthols $C_{18}H_{24}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Krystalle (aus Petroläther). F: 125°; $[\alpha]_D$: −3,8° (in Alkohol; c = 7) (PAOLINI, *R. A. L.* [5] **28** II, 84, 135). — Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_{18}H_{24}O_4$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 155° bis 156°. $[\alpha]_D$: −14,8° (in Alkohol; c = 6). Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Alkohol + Äther.

Saurer Phthalsäureester des dl-Carvomenthols aus Carvenon $C_{18}H_{24}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus der Natriumverbindung des dl-Carvomenthols und Phthalsäureanhydrid in Petroläther (PAOLINI, *R. A. L.* [5] **28** II, 84, 135). — Halbfeste Masse.

Saurer Phthalsäureester des l-Menthols, Phthalsäure-mono-l-menthylester $C_{18}H_{24}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 799)*. *B.* Aus dem sauren Phthalsäureester des dl-Menthols durch fraktionierte Krystallisation des Cinchoninsalzes aus Alkohol (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* **101**, 120). — Aus verd. Essigsäure scheidet sich zuerst eine mikrokrystalline Modifikation vom Schmelzpunkt 110° ab, die in Berührung mit der Mutterlauge in einigen Tagen in die stabile Modifikation vom Schmelzpunkt 122° übergeht; beide Formen zeigen in Chloroform die gleiche Drehung (P., L., *Soc.* **101**, 118). $[\alpha]_D$: −107,5° (in Benzol; c = 6) (PAOLINI, *R. A. L.* [5] **28** II, 237); $[\alpha]_D^{20}$: −109,3° (in Benzol) (COHEN, WOODROFFE, ANDERSON, *Soc.* **109**, 232); $[\alpha]_D$: −91,4° (in Chloroform; c = 5) (P., L., *Soc.* **101**, 118), −93,7° (in Chloroform; c = 5); Rotationsdispersion der Lösung in Chloroform: KENYON, PICKARD, *Soc.* **107**, 54. — Natriumsalz. $[\alpha]_D$: −60,7° (in Wasser; c = 5); Rotationsdispersion der Lösung in Wasser: K., P., *Soc.* **107**, 58. — $Mg(C_{18}H_{23}O_4)_2$. $[\alpha]_D$: −55,2° (in Alkohol; c = 5); Rotationsdispersion der Lösung in Alkohol: K., P. — Cinchoninsalz $C_{19}H_{22}ON_2 + C_{18}H_{24}O_4$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Erweicht bei ca. 63°, zersetzt sich bei 100°; $[\alpha]_D$: +53,3° (in Alkohol; c = 5) (P., L.). — Brucinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_{18}H_{24}O_4$. Nadeln (aus verd. Methanol). F: 120° (Zers.); $[\alpha]_D$: −32,6° (in Alkohol; c = 3,5) (P., L.). — Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_{18}H_{24}O_4$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 157—158°; $[\alpha]_D$: −44,5° (in Methanol; c = 5) (PA., *R. A. L.* [5] **28** II, 236).

Phthalsäure-methylester-l-menthylester $C_{19}H_{26}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Phthalsäure-methylester-chlorid und l-Menthol bei 100—110° (COHEN, WOODROFFE, ANDERSON, *Soc.* **109**, 231). — D_4^{20}: 1,0691. $[\alpha]_D^{20}$: −83,62° (unverdünnt).

Phthalsäure-äthylester-l-menthylester $C_{20}H_{28}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Phthalsäure-äthylester-chlorid und l-Menthol bei 100—110° (COHEN, WOODROFFE, ANDERSON, *Soc.* **109**, 231). — D_4^{20}: 1,0555. $[\alpha]_D^{20}$: −76,03° (unverdünnt).

Phthalsäure-propylester-l-menthylester $C_{21}H_{30}O_4 = C_3H_7 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man kocht Phthalsäureanhydrid mit Propylalkohol, erhitzt den entstandenen Phthalsäure-monopropylester mit Phosphorpentachlorid in Benzol und setzt das entstandene Phthalsäure-propylester-chlorid mit l-Menthol bei 100—110° um (COHEN, WOODROFFE, ANDERSON, *Soc.* **109**, 231). — D_4^{20}: 1,0447. $[\alpha]_D^{20}$: −64,49° (unverdünnt).

Phthalsäure-isobutylester-l-menthylester $C_{22}H_{32}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* analog der Bildung des Phthalsäure-propylester-l-menthylesters (COHEN, WOODROFFE, ANDERSON, *Soc.* **109**, 231). — D_4^{20}: 1,0338. $[\alpha]_D^{20}$: −63,96° (unverdünnt).

Phthalsäure-isoamylester-l-menthylester $C_{23}H_{34}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus individuellem Isobutylcarbinol analog der Bildung des Phthalsäure-propylester-l-menthylesters (COHEN, WOODROFFE, ANDERSON, *Soc.* **109**, 231). — D_4^{20}: 1,0215. $[\alpha]_D^{20}$: −55,90° (unverdünnt).

Phthalsäure-n-hexylester-l-menthylester $C_{24}H_{36}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man erhitzt Phthalsäureanhydrid mit n-Hexylalkohol auf 120°, verseift den erhaltenen Phthalsäure-di-n-hexylester zu Phthalsäure-mono-n-hexylester und setzt das hieraus durch Einw. von Phosphorpentachlorid in Benzol erhaltene Phthalsäure-n-hexylester-chlorid mit l-Menthol bei 100—110° um (COHEN, WOODROFFE, ANDERSON, *Soc.* **109**, 231). — D_4^{20}: 1,0179. $[\alpha]_D^{20}$: −60,26° (unverdünnt).

Phthalsäure-n-octylester-l-menthylester $C_{26}H_{40}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* analog der Bildung des Phthalsäure-propylester-l-menthylesters (COHEN, WOODROFFE, ANDERSON, *Soc.* **109**, 231). — D_4^{20}: 1,0095. $[\alpha]_D^{20}$: −61,38° (unverdünnt).

Phthalsäure-di-l-menthylester $C_{28}H_{42}O_4 = C_6H_4(CO_2 \cdot C_{10}H_{19})_2$ *(S. 799)*. F: 99°; $[\alpha]_D^{20}$: −100,5° (in Benzol) (COHEN, WOODROFFE, ANDERSON, *Soc.* **109**, 232).

Saurer Phthalsäureester des dl-Menthols, Phthalsäure-mono-dl-menthylester $C_{18}H_{24}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dl-Menthol beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid auf 120° (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* **101**, 116). — Prismen (aus Eisessig). F: 129—131°. — $Mg(C_{18}H_{23}O_4)_2$. Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 117° bis 118°. — Zinksalz. Löslich in Wasser.

Saurer Phthalsäureester des d-Isomenthols (?) $C_{18}H_{24}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus der Natriumverbindung des d-Isomenthols(?) (Ergw. Bd. VI, S. 29) und Phthalsäureanhydrid in Petroläther; Isolierung über das Strychninsalz (PAOLINI, *R. A. L.* [5] **28** II, 192, 238). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 107—108°. $[\alpha]_D$: +18,4° (in Alkohol; c = 5). — Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_{18}H_{24}O_4$. Krystalle (aus Essigester). F: 207—208°. $[\alpha]_D$: —11,7° (in Methanol; c = 11). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther.

Saurer Phthalsäureester des d-Neomenthols $C_{18}H_{24}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man löst den sauren Phthalsäureester des dl-Neomenthols (Ergw. Bd. VI, S. 29) in Aceton und fällt die d-Komponente mit Brucin (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* **101**, 121). — Krystalle (aus Eisessig). F: 142—144°. $[\alpha]_D$: +68,7° (in Chloroform; c = 2,5). — Brucinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_{18}H_{24}O_4$. Krystalle (aus Aceton). F: 125—127° (Zers.). Die Drehung schwankt zwischen $[\alpha]_D$: —2,3° und +0,4° (in Alkohol; c = 5).

Saurer Phthalsäureester des dl-Neomenthols $C_{18}H_{24}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dl-Neomenthol beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid auf 120° (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* **101**, 117). — Prismen (aus Eisessig). F: 175—177°. Viel weniger löslich in organischen Lösungsmitteln als Phthalsäure-mono-l-menthylester. — Magnesiumsalz. Wasserhaltige Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt wasserfrei gegen 82° und zersetzt sich bei 135°. Etwas löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol.

Saurer Phthalsäureester des Phytols $C_{28}H_{44}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{20}H_{39}$. *B.* Durch Erhitzen von Phytol mit Phthalsäureanhydrid in Benzol auf dem Wasserbad (WILLSTÄTTER, MAYER, HÜNI, *A.* **378**, 89). — Dickes Öl. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. — $AgC_{28}H_{43}O_4$. Prismen (aus Alkohol). F: 116° bezw. 119°. Leicht löslich in heißem Alkohol, in Äther, Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Petroläther.

Saurer Phthalsäureester des inakt. Santenols $C_{17}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_7H_9(CH_3)_2$. *B.* Aus inaktivem Santenol und Phthalsäureanhydrid bei 175—180° (KOMPPA, HINTIKKA, *A.* **387**, 311; *Bl.* [4] **21**, 16; *C.* **1917** I, 406). — Tafeln oder Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 118—119°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, weniger in Äther und Ligroin.

Saurer Phthalsäureester des l-Linalools $C_{18}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$ *(S. 800)*. *B.* Aus dem sauren Phthalsäureester des dl-Linalools durch fraktionierte Krystallisation des Strychninsalzes; das Strychninsalz der d-Form scheidet sich zuerst aus (PAOLINI, DIVIZIA, *R. A. L.* [5] **23** II, 175). Zur Bildung aus l-Linalool-natrium und Phthalsäureanhydrid vgl. P., D., *R. A. L.* [5] **23** II, 173. — Strychninsalz. F: 143—144° nach vorherigem Erweichen.

Saurer Phthalsäureester des d-Linalools $C_{18}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Aus d-Linalool-natrium und Phthalsäureanhydrid in Petroläther (PAOLINI, DIVIZIA, *R. A. L.* [5] **23** II, 173). Weitere Bildung siehe im vorhergehenden Artikel. — Öl. — Strychninsalz. F: 143—144° nach vorherigem Erweichen.

Saurer Phthalsäureester des dl-Linalools $C_{18}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Aus der Natriumverbindung des dl-Linalools und Phthalsäureanhydrid in Benzin (PAOLINI, DIVIZIA, *R. A. L.* [5] **23** II, 173). — Öl.

Saurer Phthalsäureester des l-Pulegols $C_{18}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_8(CH_3) : C(CH_3)_2$. *B.* Aus der Natriumverbindung des l-Pulegols und Phthalsäureanhydrid in Petroläther; Isolierung über das Strychninsalz (PAOLINI, *R. A. L.* [5] **28** II, 238). — Nadeln (aus Petroläther). F: 212°. $[\alpha]_D$: —86,8° (in Alkohol; c = 10,5).

Saurer Phthalsäureester des β-Thujylalkohols (Ergw. Bd. VI, S. 45) $C_{18}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_7(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man behandelt die Natriumverbindung des gewöhnlichen Thujylalkohols aus β-Thujon mit Phthalsäureanhydrid und zerlegt das so erhaltene Ester-Gemisch durch wiederholte Fällung aus Benzol mit Petroläther und Krystallisation aus Petroläther (PAOLINI, *G.* **42** I, 47; *R. A. L.* [5] **20** I, 769; vgl. TSCHUGAJEW, FOMIN, *B.* **45**, 1295). — Nadeln (aus Petroläther). F: 120°; $[\alpha]_D$: +91,3° (in Alkohol; c = 1) (P.). — $AgC_{18}H_{21}O_4$. Voluminöser Niederschlag. F: 85—86°. Löslich in Benzol (P.). — — $Ca(C_{18}H_{21}O_4)_2$. Nadeln (aus Wasser) (P.). — Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_{18}H_{22}O_4$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 177—178°. $[\alpha]_D$: +36,8° (in Benzol; c = 1,8) (P.).

Saurer Phthalsäureester des δ-Thujylalkohols (Ergw. Bd. VI, S. 45) $C_{18}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_7(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus gewöhnlichem Thujylalkohol aus Wermutöl analog dem sauren Phthalsäureester des β-Thujylalkohols (PAOLINI, DIVIZIA, *R. A. L.* [5]

21 I, 574; P., LOMONACO, *R. A. L.* [5] **23** II, 128). — Krystalle (aus Petroläther). F: 95—96°. $[\alpha]_D$: +2,3° (in Alkohol).

Saurer Phthalsäureester des d-Dihydroverbenols $C_{18}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_7H_8(CH_3)_2$. *B.* Aus d-Dihydroverbenol und Phthalsäureanhydrid bei 140° (BLUMANN, ZEITSCHEL, *B.* **46**, 1192). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 127—129°.

Saurer Phthalsäureester des l-Fenchylalkohols, Phthalsäure-mono-l-fenchylester $C_{18}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_7H_8(CH_3)_2$ *(S. 800)*. F: 146,5° (aus verd. Alkohol); $[\alpha]_D^{20}$: +23,2° (in Alkohol; p = 9) (NAMETKIN, SSELIWANOWA, *Ж.* **49**, 421; *J. pr.* [2] **106**, 29).

Saurer Phthalsäureester des dl-Fenchylalkohols, Phthalsäure-mono-dl-fenchylester $C_{18}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_7H_8(CH_3)_2$. Schuppen (aus verd. Alkohol). Sintert bei 165°, F: 167° (KOMPPA, ROSCHIER, *C.* **1917** I, 407).

Neutraler Phthalsäureester des l-Isofenchylalkohols, Phthalsäure-di-l-isofenchylester $C_{28}H_{38}O_4 = C_6H_4(CO_2 \cdot C_{10}H_{17})_2$. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von l-Isofenchylalkohol mit Phthalsäureanhydrid, neben dem sauren Phthalsäureester des l-Isofenchylalkohols (QVIST, *A.* **417**, 312). — Blätter (aus Alkohol). F: 110—110,5°. $[\alpha]_D^{21}$: —80,7° (in Benzol; p = 18).

Saurer Phthalsäureester des d-Borneols, Phthalsäure-mono-d-bornylester $C_{18}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_7H_8(CH_3)_2$ *(S. 800)*. $[\alpha]_D$: +42,7° (in Benzol; c = 5), +56,7° (in Alkohol; c = 5); Rotationsdispersion von Lösungen in Benzol, Alkohol und CS_2: KENYON, PICKARD, *Soc.* **107**, 59.

Saurer Phthalsäureester des linksdrehenden (d-)Isoborneols, Phthalsäure-mono-d-isobornylester $C_{18}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_7H_8(CH_3)_2$ *(S. 801)*. $[\alpha]_D$: —81,6° (in Alkohol; c = 5), —77,5° (in Chloroform; c = 5). Rotationsdispersion von Lösungen in Alkohol und Chloroform: KENYON, PICKARD, *Soc.* **107**, 59. — Cinchoninsalz $C_{19}H_{22}ON_2 + C_{18}H_{22}O_4$. Krystalle (aus Alkohol). F: 206°; $[\alpha]_D$: +43,3° (in Alkohol; c = 4,4) (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* **91**, 1979).

Saurer Phthalsäureester des Camphenilanols (Ergw. Bd. VI, S. 54) $C_{18}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_7H_9(CH_3)_2$. *B.* Aus Camphenilanol und Phthalsäureanhydrid in wenig Benzol auf dem Wasserbad (HENDERSON, SUTHERLAND, *Soc.* **105**, 1716). — Tafeln (aus Benzol). F: 153°. Leicht löslich in Chloroform und Äther, löslich in Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Petroläther.

Saurer Phthalsäureester des Alkohols $C_{10}H_{18}O$ **aus Bernsteinöl** (Ergw. Bd. VI, S. 54) $C_{18}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. Krystalle (aus Alkohol). F: 118—119° (KÁROLY, *B.* **47**, 1020).

Saurer Phthalsäureester des 4-Methyl-isoborneols (Ergw. Bd. VI, S. 56) $C_{19}H_{24}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_7H_7(CH_3)_4$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Methyl-isoborneol mit Phthalsäureanhydrid auf 175—180° (NAMETKIN, CHUCHRIKOWA, *Ж.* **50**, 259; *A.* **432**, 218). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 167—168°.

Saurer Phthalsäureester des 4-Methyl-borneols (Ergw. Bd. VI, S. 56) $C_{19}H_{24}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_7H_7(CH_3)_4$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Methyl-borneol mit Phthalsäureanhydrid auf 170° (NAMETKIN, CHUCHRIKOWA, *Ж.* **50**, 261; *A.* **432**, 221). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 186°.

Saurer Phthalsäureester des inakt. Carveols $C_{18}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_7(CH_3) \cdot C(CH_3):CH_2$. *B.* Aus inakt. Carveol und Phthalsäureanhydrid bei 100—120° (BLUMANN, ZEITSCHEL, *B.* **47**, 2627). — Krystalle (aus Benzol + Benzin). F: 136—137°.

Saurer Phthalsäureester des Sabinols $C_{18}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_5H_6(:CH_2) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Sabinols und Phthalsäureanhydrid in Petroläther (PAOLINI, REBORA, *R. A. L.* [5] **25** II, 380; *G.* **47** I, 242). — Nadeln (aus Benzin). F: 94—95°. $[\alpha]_D$: —14,6° (in Methanol; c = 7,4). — Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_{18}H_{20}O_4$. Nadeln (aus Alkohol). F: 200—201°.

Saurer Phthalsäureester des ω-Oxymethyl-camphens $C_{19}H_{24}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH:C_7H_8(CH_3)_2$. *B.* Man erhitzt ω-Oxymethyl-camphen mit Phthalsäureanhydrid in Benzol auf 120° (LANGLOIS, *A. ch.* [9] **12**, 292). — Krystalle (aus Ligroin). F: 124—125°.

Phthalsäurediphenylester $C_{20}H_{14}O_4 = C_6H_4(CO_2 \cdot C_6H_5)_2$ *(S. 801)*. Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, *Soc.* **105**, 1376.

Phthalsäure-methylester-[4-nitro-benzylester] $C_{16}H_{13}O_6N = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Phthalsäure-monomethylesters und 4-Nitrobenzylbromid in siedendem Alkohol (REID, *Am. Soc.* **39**, 1250). — Krystalle F: 106°.

Phthalsäure-äthylester-[4-nitro-benzylester] $C_{17}H_{15}O_6N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Phthalsäure-monoäthylesters und 4-Nitro-

benzylbromid in siedendem Alkohol (REID, *Am. Soc.* **39**, 1251). — Krystalle (aus Alkohol). F: 80°.

Phthalsäure-propylester-[4-nitro-benzylester] $C_{18}H_{17}O_6N = C_3H_5 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Man erhitzt Propylalkohol mit Phthalsäureanhydrid im Rohr auf 100° und setzt das Natriumsalz des Phthalsäure-monopropylesters mit 4-Nitro-benzylbromid in siedendem Alkohol um (REID, *Am. Soc.* **39**, 1251). — Krystalle (aus Alkohol). F: 53°.

Phthalsäure-isopropylester-[4-nitro-benzylester] $C_{18}H_{17}O_6N = (CH_3)_2CH \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Man erhitzt Isopropylalkohol mit Phthalsäureanhydrid auf ca. 140° im Rohr und setzt das Natriumsalz des Phthalsäure-monoisopropylesters mit 4-Nitro-benzylbromid in siedendem Alkohol um (REID, *Am. Soc.* **39**, 1251). — Nadeln (aus Alkohol). F: 74°.

Phthalsäure-butylester-[4-nitro-benzylester] $C_{19}H_{19}O_6N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Man erhitzt Butylalkohol mit Phthalsäureanhydrid auf 100° und setzt das Natriumsalz des Phthalsäure-monobutylesters mit 4-Nitro-benzylbromid in siedendem Alkohol um (REID, *Am. Soc.* **39**, 1251). — Krystalle (aus Alkohol). F: 62°.

Phthalsäure-n-octylester-[4-nitro-benzylester] $C_{23}H_{27}O_6N = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Man erhitzt n-Octylalkohol mit Phthalsäureanhydrid auf 100° und setzt das Natriumsalz des Phthalsäure-mono-n-octylesters mit 4-Nitro-benzylbromid in siedendem Alkohol um (REID, *Am. Soc.* **39**, 1251). — Krystalle (aus Alkohol). F: 41°.

Phthalsäure-allylester-[4-nitro-benzylester] $C_{18}H_{15}O_6N = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Man erhitzt Allylalkohol mit Phthalsäureanhydrid auf 100° und setzt das Natriumsalz des Phthalsäure-monoallylesters mit 4-Nitro-benzylbromid in siedendem Alkohol um (REID, *Am. Soc.* **39**, 1251). — Nadeln (aus Alkohol). F: 62°.

Phthalsäure-bornylester-[4-nitro-benzylester] $C_{25}H_{27}O_6N = C_{10}H_{17} \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Man erhitzt Borneol mit Phthalsäureanhydrid in wenig Toluol bis auf 180° und setzt das Natriumsalz des Phthalsäure-monobornylesters mit 4-Nitro-benzylbromid in siedendem Alkohol um (REID, *Am. Soc.* **39**, 1252). — Krystalle (aus Alkohol). F: 99° bis 100°.

Phthalsäure-isobornylester-[4-nitro-benzylester] $C_{25}H_{27}O_6N = C_{10}H_{17} \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Man erhitzt Isoborneol mit Phthalsäureanhydrid in wenig Toluol auf 140—150° und setzt das Natriumsalz des Phthalsäure-monoisobornylesters mit 4-Nitro-benzylbromid in siedendem Alkohol um (REID, *Am. Soc.* **39**, 1252). — Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 87°.

Phthalsäuredibenzylester $C_{22}H_{18}O_4 = C_6H_4(CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$ *(S. 802)*. Verwendung zur Extraktion von Riechstoffen: HESSE, D.R.P. 251237; *C.* **1912** II, 1246.

Phthalsäure-benzylester-[4-nitro-benzylester] $C_{22}H_{17}O_6N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Man erhitzt Benzylalkohol mit Phthalsäureanhydrid auf 100° und setzt das Natriumsalz des Phthalsäure-monobenzylesters mit 4-Nitro-benzylbromid in siedendem Alkohol um (REID, *Am. Soc.* **39**, 1251). — Krystalle (aus Alkohol). F: 83°.

Phthalsäure-bis-[4-nitro-benzylester] $C_{22}H_{16}O_8N_2 = C_6H_4(CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$ *(S. 802)*. *B.* Aus Dinatriumphthalat und 4-Nitro-benzylchlorid in siedendem 63%igem Alkohol (LYMAN, REID, *Am. Soc.* **39**, 709). — F: 155,5°.

Saurer Phthalsäureester des dl-Methyl-phenyl-carbinols $C_{16}H_{14}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phthalsäureanhydrid und dl-Methyl-phenyl-carbinol bei 115° (PICKARD, KENYON, *Soc.* **99**, 58). — Blättchen (aus Eisessig oder Benzol). F: 108°.

Phthalsäure-[4-nitro-benzylester]-β-phenäthylester $C_{23}H_{19}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Phthalsäure-mono-β-phenäthylesters und 4-Nitro-benzylbromid in siedendem Alkohol (REID, *Am. Soc.* **39**, 1252). — Krystalle (aus Alkohol). F: 84°.

Saurer Phthalsäureester des d-Methyl-benzyl-carbinols $C_{17}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem sauren Phthalsäureester des dl-Methyl-benzyl-carbinols durch fraktionierte Krystallisation des Brucinsalzes aus Aceton oder des Strychninsalzes aus Alkohol (PICKARD, KENYON, *Soc.* **105**, 1124). — Öl. $[\alpha]_D$: +33,8° (in Chloroform; c = 5), +39,3° (in Alkohol; c = 5). — Brucinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_{17}H_{16}O_4$. Nadeln (aus Aceton). F: 153°. $[\alpha]_D$: —5,0° (in Chloroform; c = 5). Sehr wenig löslich in siedendem Aceton. — Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_{17}H_{16}O_4$. Blättchen (aus Alkohol). F: 196—197°. $[\alpha]_D$: —18,7° (in Chloroform; c = 5).

Saurer Phthalsäureester des dl-Methyl-benzyl-carbinols $C_{17}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dl-Methyl-benzyl-carbinol und Phthalsäureanhydrid bei 115° (PICKARD, KENYON, *Soc.* **99**, 58; **105**, 1124). — Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 113—114°.

Saurer Phthalsäureester des dl-β-Phenyl-propylalkohols $C_{17}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dl-β-Phenyl-propylalkohol durch Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid (COHEN, MARSHALL, WOODMAN, *Soc.* **107**, 899). — Prismen (aus CS_2). F: 79°.

Saurer Phthalsäureester des d-Methyl-β-phenäthyl-carbinols $C_{18}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem sauren Phthalsäureester des dl-Methyl-β-phenäthyl-carbinols durch fraktionierte Krystallisation des Brucinsalzes aus Aceton; die l-Komponente erhält man analog durch fraktionierte Krystallisation des Cinchonidinsalzes aus Aceton (PICKARD, KENYON, *Soc.* **105**, 1125). — Öl. $[\alpha]_D$: +44,8° (in Chloroform; c = 5), +54,4° (in Alkohol; c = 5). — Brucinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_{18}H_{18}O_4$. Blättchen (aus Aceton). F: 129—130°. $[\alpha]_D$: —6,4° (in Alkohol; c = 5).

Saurer Phthalsäureester des l-Methyl-β-phenäthyl-carbinols $C_{18}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Öl. $[\alpha]_D$: —44,7° (in Chloroform; c = 5), —54,3° (in Alkohol; c = 5) (PICKARD, KENYON, *Soc.* **105**, 1125). — Cinchonidinsalz $C_{19}H_{22}ON_2 + C_{18}H_{18}O_4$. Nadeln (aus Aceton). F: 168—169°. In 1 l siedendem Aceton lösen sich ca. 28 g. $[\alpha]_D$: —52,9° (in Alkohol; c = 5).

Saurer Phthalsäureester des dl-Methyl-β-phenäthyl-carbinols $C_{18}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phthalsäureanhydrid und dl-Methyl-β-phenäthyl-carbinol bei 115° (PICKARD, KENYON, *Soc.* **99**, 58; **105**, 1125). — Öl.

Saurer Phthalsäureester des α-Santalols $C_{23}H_{28}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3): CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_7H_7(CH_3)_2$. *B.* Man setzt die niedrigersiedenden Anteile des Rohsantalols mit Phthalsäureanhydrid um und krystallisiert das Strychninsalz des sauren Phthalsäureesters fraktioniert aus Essigester und Alkohol um (PAOLINI, DIVIZIA, *R. A. L.* [5] **23** II, 229). Aus der Kaliumverbindung des α-Santalols und Phthalsäureanhydrid in Petroläther (P., D.). — Löslich in Petroläther. — Strychninsalz. Krystalle (aus Essigester und Alkohol). F: 155°. $[\alpha]_D$: —1,4° (in Lösung).

Saurer Phthalsäureester des β-Santalols $C_{23}H_{28}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{15}H_{23}$. *B.* Man setzt die höhersiedenden Anteile des Rohsantalols mit Phthalsäureanhydrid um und krystallisiert das Strychninsalz des sauren Phthalsäureesters fraktioniert aus Essigester und Alkohol (PAOLINI, DIVIZIA, *R. A. L.* [5] **23** II, 229). — Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_{23}H_{28}O_4$. Krystalle (aus Essigester und Alkohol). F: 134—135°. $[\alpha]_D$: —30,4° (in Lösung).

Saurer Phthalsäureester des d-ac. Tetrahydro-β-naphthols $C_{18}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{11}$. *B.* Der saure Phthalsäureester des dl-ac. Tetrahydro-β-naphthols liefert bei der fraktionierten Krystallisation des Cinchonidinsalzes aus Aceton den sauren Phthalsäureester des l-ac. Tetrahydro-β-naphthols; die d-Komponente erhält man aus dem in der Mutterlauge verbleibenden Cinchonidinsalz über das Brucinsalz (PICKARD, KENYON, *Soc.* **101**, 1431; K., P., *Soc.* **105**, 2682). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 94—96°. $[\alpha]_D$: +13,6° (in Chloroform; c = 5); Rotationsdispersion der Lösung in Chloroform: K., P. — Brucinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_{18}H_{16}O_4$. Krystalle (aus Aceton). F: 109—112°. $[\alpha]_D$: +4,1° (in Alkohol; c = 5); Rotationsdispersion der Lösung in Alkohol: K., P.

Saurer Phthalsäureester des l-ac. Tetrahydro-β-naphthols $C_{18}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{11}$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 94—96° (PICKARD, KENYON, *Soc.* **101**, 1431; K., P., *Soc.* **105**, 2682). $[\alpha]_D$: —13,7° (in Chloroform; c = 5), —9,7° (in Alkohol; c = 5); Rotationsdispersion von Lösungen in Alkohol, Chloroform, Benzol und Pyridin: K., P. — Natriumsalz. $[\alpha]_D$: —2,5° (in Wasser; c = 10), —18,1° (in Alkohol; c = 5). Rotationsdispersion von Lösungen in Wasser und Alkohol: K., P. — Cinchonidinsalz $C_{19}H_{22}ON_2 + C_{18}H_{16}O_4$. Krystalle (aus Aceton). F: 168—169°. $[\alpha]_D$: —72,5° (in Alkohol; c = 5,5); Rotationsdispersion der Lösung in Alkohol: K., P.

Saurer Phthalsäureester des dl-ac. Tetrahydro-β-naphthols $C_{18}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{11}$. *B.* Aus dl-ac. Tetrahydro-β-naphthol und Phthalsäureanhydrid bei 115° (PICKARD, KENYON, *Soc.* **101**, 1430). — Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 90—92°. — $NaC_{18}H_{15}O_4 + 4H_2O$. Nadeln (aus Wasser) oder Tafeln (aus verd. Alkohol). Verwittert bei 60°, ist bis 200° nicht geschmolzen; sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser (K., P., *Soc.* **105**, 2684).

Phthalsäure-di-α-naphthylester $C_{28}H_{18}O_4 = C_6H_4(CO_2 \cdot C_{10}H_7)_2$. *B.* Bei der Einw. von Phthalylchlorid auf α-Naphthol, neben α-Naphtholphthalein (CSÁNYI, *B.* **52**, 1788). — Spieße oder Nadeln (aus Alkohol). F: 155°. Leicht löslich in Eisessig, Chloroform und heißem Benzol. — Wird beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure gelb und löst sich dann mit violetter Farbe, die in Rosa übergeht.

Saurer Phthalsäureester des l-Methyl-α-naphthyl-carbinols $C_{20}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus dem sauren Phthalsäureester des dl-Methyl-α-naphthyl-

carbinols durch fraktionierte Krystallisation des Brucinsalzes aus Aceton oder des Strychninsalzes aus Alkohol (PICKARD, KENYON, *Soc.* **105**, 1127, 1130). — Öl. $[\alpha]_D^{20}$: +43,7° (in Chloroform; c = 6), +69,7° (in Alkohol; c = 5,7). Rotationsdispersion von Lösungen in Chloroform und Alkohol: P., K. — Brucinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_{20}H_{16}O_4$. Nadeln. F: 176°. $[\alpha]_D^{20}$: +53,4° (in Alkohol; c = 5). — Strychninsalz $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_{20}H_{16}O_4$. Prismen (aus Alkohol). F: 191°. $[\alpha]_D^{20}$: +11,3° (in Chloroform; c = 5); Rotationsdispersion der Lösung in Chloroform: P., K.

Saurer Phthalsäureester des dl-Methyl-α-naphthyl-carbinols $C_{20}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus dl-Methyl-α-naphthyl-carbinol und Phthalsäureanhydrid in Chloroform auf dem Wasserbad (PICKARD, KENYON, *Soc.* **105**, 1126). — Krystalle (aus Benzol). F: 131—132°.

Saurer Phthalsäureester des in Lösung rechtsdrehenden n-Hexyl-α-naphthyl-carbinols (Ergw. Bd. VI, S. 322) $C_{25}H_{26}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_{10}H_7) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem sauren Phthalsäureester des dl-n-Hexyl-α-naphthyl-carbinols durch fraktionierte Krystallisation des Brucinsalzes aus Aceton (KENYON, PICKARD, *Soc.* **105**, 2657). — Warzen. F: 91°. Löslich in organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D$: +17,5° (in Chloroform; c = 6), —22,5° (in Alkohol; c = 5); Rotationsdispersion von Lösungen in Alkohol, CS_2, Eisessig, Chloroform, Benzol und Pyridin: K., P. — Natriumsalz. $[\alpha]_D$: +29,4° (in Alkohol; c = 5); Rotationsdispersion der Lösung in Alkohol: K., P. — Brucinsalz $C_{23}H_{26}O_4N_2 + C_{25}H_{26}O_4$. F: 124—125° (Zers.). $[\alpha]_D$: —12,8° (in Alkohol; c = 5); Rotationsdispersion der Lösung in Alkohol: K., P.

Saurer Phthalsäureester des dl-n-Hexyl-α-naphthyl-carbinols $C_{25}H_{26}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(C_{10}H_7) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus dl-n-Hexyl-α-naphthyl-carbinol und Phthalsäureanhydrid in Chloroform (KENYON, PICKARD, *Soc.* **105**, 2657). — Nadeln (aus Petroläther + Benzol). F: 102—104°.

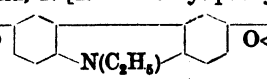
Phthalsäuredidesylester $C_{36}H_{26}O_6 = C_6H_4[CO_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5]_2$. *B.* Aus Benzoin und Phthalylchlorid auf dem Wasserbad (McCOMBIE, PARKES, *Soc.* **105**, 1690). — Krystalle (aus Methanol). F: 140°. — Beständig gegen siedende konzentrierte Salzsäure.

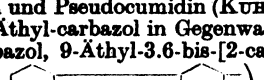
Phthalsäureanhydrid $C_8H_4O_3 = C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}O$ s. Syst. No. 2479.

Asymm. Phthalsäuredichlorid, asymm. Phthalylchlorid $C_8H_4O_2Cl_2 = C_6H_4{<}\begin{matrix}CCl_2\\CO\end{matrix}{>}O$ s. Syst. No. 2463.

Phthalsäuredichlorid, Phthalylchlorid $C_8H_4O_2Cl_2 = C_6H_4(COCl)_2$ *(S. 805)*. *B.* Aus asymm. Phthalylchlorid (F: 89°) (Syst. No. 2463) durch Destillation, durch mehrstündiges Erhitzen auf 100° oder durch Einw. von Chlorwasserstoff (OTT, *A.* **392**, 275). Kinetik der Bildung aus asymm. Phthalylchlorid bei 130°: CSÁNYI, *M.* **40**, 85, 91. — Zur *Darstellung* aus Phthalsäureanhydrid durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid vgl. OTT, *A.* **392**, 273; Organic Syntheses **11** [New York 1931], S. 88. — F: 15—16° (OTT; Cs., *M.* **40**, 87). Kp_{760}: 276,7° (OTT); Kp_{23}: 156—157° (v. AUWERS, SCHMIDT, *B.* **43**, 483). $D_4^{15,2}$: 1,4081 (v. Au., Sch.); D_4^{20}: 1,3910; $D_4^{20,2}$: 1,3200; $D_4^{121,9}$: 1,2287 (OTT). $n_\alpha^{15,5}$: 1,5651; $n_D^{15,5}$: 1,571; $n_\beta^{15,5}$: 1,5868; $n_\gamma^{15,5}$: 1,6012 (v. Au., Sch.). Absorptionsspektrum in Äther: SCHEIBER, *A.* **389**, 166. Thermische Analyse des Systems mit asymm. Phthalylchlorid: CSÁNYI, *M.* **40**, 81. — Lagert sich beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid oder mit Zinntetrachlorid in asymm. Phthalylchlorid um (OTT; vgl. SCHEIBER, *B.* **46**, 2368). Bei der Einw. von Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid konnte COPISAROW (*Soc.* **111**, 16) außer den im *Hptw.*, *S. 806* beschriebenen Produkten noch ms-Phenyl-oxanthranol und Tetraphenylmethan-carbonsäure-(2) nachweisen. Behandelt man Phthalylchlorid mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid in CS_2 zunächst bei 0°, dann unterhalb 15° und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser, so erhält man als Hauptprodukt 2-Benzoyl-benzoesäure (SCHEIBER, *A.* **389**, 123). Phthalylchlorid liefert bei der Einw. von α-Naphthol neben α-Naphtholphthalein (Syst. No. 2545) Phthalsäure-di-α-naphthylester; bei höherer Temperatur oder in Gegenwart größerer Mengen wasserabspaltender Mittel erhält man α-Naphthofluoran (Syst. No. 2757) (CSÁNYI, *B.* **52**, 1788; vgl. SÖRENSEN, PALITZSCH, *Bio. Z.* **24**, 384; SCHULENBURG, *B.* **53**, 1448). Bei der Einw. von 1 Mol Natrium-acetessigester in Äther erhält man die Verbindung $C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}CO \cdot CH_3\\CO_2 \cdot C_2H_5\end{matrix}$ (Syst. No. 1342) (im *Hptw.*, *S. 807* als „Phthalyl-acetessigester" $C_6H_4{<}\begin{matrix}C{=}C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5\\CO\end{matrix}{>}O$ formuliert) und die Verbindung $C_6H_4{<}\begin{matrix}CO{-}C \cdot CH_3\\CO \cdot O \cdot C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5\end{matrix}$ (Syst. No. 2620); bei der Einw. von 2 Mol Natrium-acetessigester

bildet sich fast ausschließlich die erste Verbindung; bei der Einw. von 3 Mol Natrium-acetessigester erhält man die Verbindung $C_6H_4\langle\begin{matrix}C=C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ O\\ C=C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix}$ (Syst. No. 2622) (Scheiber, *A.* **389**, 137, 163; E. Fischer, Koch, *B.* **16**, 651; Bülow, *A.* **236**, 185). Liefert mit 3 Mol o-Toluidin in Äther bei —10° N-o-Tolyl-phthalimid und 3-o-Tolylimino-phthalid; reagiert analog mit p-Toluidin; bei analoger Einw. von 2.4-Dimethyl-anilin erhält man N.N'-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-phthalsäurediamid, N-[2.4-Dimethyl-phenyl]-phthalimid und

I. $C_6H_4\langle\begin{matrix}CR_2\\ CO\end{matrix}\rangle O$ II. $C_6H_4\langle\begin{matrix}CR\\ CO\end{matrix}\rangle O$  $O\langle\begin{matrix}CR\\ CO\end{matrix}\rangle C_6H_4$

3-[2.4-Dimethyl-phenylimino]-phthalid; reagiert analog mit 2.3-Dimethyl-anilin, 2.5-Dimethyl-anilin und Pseudocumidin (Kuhara, Komatsu, *C.* **1911** I, 1509). Liefert bei der Einw. von 2 Mol 9-Äthyl-carbazol in Gegenwart von Aluminiumchlorid in CS_2 9-Äthyl-3-[2-carboxy-benzoyl]-carbazol, 9-Äthyl-3.6-bis-[2-carboxy-benzoyl]-carbazol und die Phthalid-Derivate I und II (R = ) (Copisarow, Weizmann, *Soc.* **107**, 878).

N-Methyl-phthalamidsäure $C_9H_9O_3N = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus Phthalsäureanhydrid und Methylamin (Hoogewerff, van Dorp, *R.* **13**, 98 Anm.). — F: 130—135° (Zers.). — Gibt beim Erwärmen mit Acetylchlorid 3-Methylimino-phthalid.

N-Allyl-phthalamidsäure $C_{11}H_{11}O_3N = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus N-Allyl-phthalimid bei der Einw. von warmer alkoholischer Kalilauge oder von Natriumäthylat in siedendem Alkohol (Johnson, Jones, *Am.* **45**, 355). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 112°. Sehr leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol und Benzol, unlöslich in kaltem Äther. — Gibt bei längerem Erwärmen mit Alkali Allylamin und Phthalsäure.

N-[β-Mercapto-äthyl]-phthalamidsäure $C_{10}H_{11}O_3NS = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SH$. *B.* Aus N-[β-Mercapto-äthyl]-phthalimid durch Eindampfen mit Natronlauge (Gabriel, Colman, *B.* **45**, 1650). — Krystallkörner und Blättchen (aus Essigester). F: 114° bis 115°. Leicht löslich in Ammoniak. — Liefert beim Schmelzen N-[β-Mercapto-äthyl]-phthalimid zurück. Beim Erwärmen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,78) erhält man das Hydrobromid der Verbindung $C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\cdot NH\cdot CH_2\\ CO—S—CH_2\end{matrix}$ (Syst. No. 4298).

N-Methyl-N-[β-mercapto-äthyl]-phthalamidsäure $C_{11}H_{13}O_3NS = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SH$. *B.* Aus dem Hydrojodid der Verbindung $C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\\ CO—S—CH_2\end{matrix}$ (Syst. No. 4298) durch Eindampfen mit Natronlauge (Gabriel, Colman, *B.* **45**, 1652). — Tafeln (aus Methanol). F: 167—168°. Leicht löslich in Ammoniak und Alkalien, unlöslich in verd. Säuren. — Liefert beim Kochen mit Acetylchlorid das Ausgangsmaterial zurück.

N-[β-Mercapto-propyl]-phthalamidsäure $C_{11}H_{13}O_3NS = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot SH$. *B.* Aus N-[β-Mercapto-propyl]-phthalimid durch Eindampfen mit Natronlauge (Mylius, Dissertation [Berlin 1915], S. 21; *B.* **49**, 1095). — Prismen (aus Essigester). F: 136—137°. — Liefert bei der Einw. von Bromwasserstoff nur Spuren der Verbindung $C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\cdot NH\cdot CH_2\\ CO—S—CH\cdot CH_3\end{matrix}$ (Syst. No. 4298).

Propylidenphthalamidsäure bezw. **N-Propenyl-phthalamidsäure** $C_{11}H_{11}O_3N = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N:CH\cdot C_2H_5$ bezw. $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH:CH\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Propenyl-phthalimid bei der Einw. von alkoh. Natriumäthylat-Lösung (Johnson, Jones, *Am.* **45**, 353). — F: 136° (Boese, *B.* **53**, 1997). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Petroläther, Benzol und Chloroform. — Gibt beim Kochen mit Wasser Phthalsäure, Ammoniak und Propionaldehyd (B.).

N-[ω.ω.ω-Trimethyl-acetonyl]-phthalamidsäure $C_{14}H_{17}O_4N = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus N-[ω.ω.ω-Trimethyl-acetonyl]-phthalimid durch Einw. von warmer Kalilauge (Widman, Wahlberg, *B.* **44**, 2071). — Tafeln oder Prismen (aus Äther). F: 132°. Leicht löslich in Methanol, Aceton, Eisessig, siedendem Benzol und siedendem Wasser, ziemlich leicht löslich in Äther, sehr wenig in Petroläther.

N-[α-Carboxy-äthyliden]-phthalamidsäure (?) $C_{11}H_9O_5N = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N:C(CH_3)\cdot CO_2H$(?). *B.* Aus N-Tribromisopropenyl-phthalimid durch Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (Gabriel, *B.* **44**, 3088). — Nadeln (aus Alkohol oder Essigester).

Schwärzt sich von ca. 135° an, zersetzt sich gegen 141—144°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Ammoniak und in Alkalilauge. Wird durch heißes Wasser zersetzt. — $Ag_2C_{11}H_7O_5N + 1{,}5H_2O$(?). Krystallpulver. Verpufft beim Erhitzen. — $BaC_{11}H_7O_5N + 3H_2O$(?). Krystalle. Zersetzlich.

γ-[2-Carboxy-benzamino]-acetessigsäureäthylester $C_{14}H_{15}O_6N = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus γ-Phthalimido-acetessigsäureäthylester durch Schütteln mit Natronlauge (GABRIEL, *B.* **47**, 2922). — Nadeln (aus Chloroform). F: 108,5—109°.

γ-[2-Carboxy-benzamino]-isobutyrylessigsäureamid $C_{14}H_{16}O_5N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus γ-Phthalimido-isobutyrylessigsäurenitril durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100° (GABRIEL, *B.* **46**, 1351). — Würfel oder Tafeln (aus Alkohol). F: 171° (Zers.).

Äthylen-bis-phthalamidsäure, N.N'-Bis-[2-carboxy-benzoyl]-äthylendiamin $C_{18}H_{16}O_6N_2 = [HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2—]_2$ *(S. 813)*. Sintert von ca. 130° an; liefert bei weiterem Erhitzen oder bei der Einw. von konz. Salzsäure α.β-Diphthalimido-äthan zurück (BISTRZYCKI, SCHMUTZ, *A.* **415**, 22). — $Ag_2C_{18}H_{14}O_6N_2$. Mikroskopische Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

α.δ-Bis-[2-carboxy-benzamino]-butan-α.δ-dicarbonsäure, α.α'-Bis-[2-carboxy-benzamino]-adipinsäure $C_{22}H_{20}O_{10}N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus α.δ-Diphthalimido-butan-α.δ-dicarbonsäure durch Erhitzen mit Kalilauge (STEPHEN, WEIZMANN, *Soc.* **103**, 274). — Krystalle mit $2H_2O$ (aus Wasser). Gibt das Krystallwasser bei 100° ab. F: 119° (Zers.). Die wasserfreie Substanz ist unlöslich in Wasser. — Bei der Einw. von konz. Salzsäure erhält man α.α'-Diamino-adipinsäure.

α-[2-Carbomethoxy-benzamino]-isobuttersäure $C_{13}H_{15}O_5N = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Amino-isobuttersäure und Phthalsäure-methylester-chlorid in Aceton bei Gegenwart von Pyridin (GABRIEL, *B.* **46**, 1338). — Tafeln (aus Essigester). F: 168°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Silbersalz. Nadeln.

α-[2-Carbomethoxy-benzamino]-isobuttersäuremethylester $C_{14}H_{17}O_5N = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von α-Phthalimido-isobuttersäure-methylester mit methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 100° (GABRIEL, *B.* **46**, 1342). — Nadeln (aus Aceton + Petroläther). F: 116—117°. — Liefert bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck das Ausgangsmaterial zurück.

Phthalsäurediamid, Phthalamid $C_8H_8O_2N_2 = C_6H_4(CO \cdot NH_2)_2$ *(S. 814)*. Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *A. ch.* [8] **25**, 354; *Bl.* [4] **11**, 114.

Phthalyl-bis-[N-sek.-butyl-thioharnstoff] $C_{16}H_{26}O_2N_4S_2 = C_6H_4[CO \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5]_2$. *B.* Man erwärmt Phthalylchlorid mit trocknem Bleirhodanid in Gegenwart von Benzol, filtriert und versetzt die benzolische Lösung mit sek.-Butylamin (DIXON, DORAN, *Soc.* **67**, 573). — Rötliches Öl. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol, mischbar mit Alkohol. — Wird durch Silbersalze oder Bleisalze entschwefelt.

Phthalsäuremononitril, 2-Cyan-benzoesäure, o-Cyan-benzoesäure $C_8H_5O_2N = NC \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 814)*. *B.* Aus dem Anhydrid der Benzaldoxim-carbonsäure-(2) $C_6H_4\langle{}^{CH:N}_{CO \cdot O}\rangle$ bei vorsichtigem Erhitzen auf 145° (ROSE, SCOTT, *Am. Soc.* **39**, 276). — Absorptionsspektrum in Alkohol und alkoh. Natriumäthylat-Lösung: SCHEIBER, *B.* **45**, 2403. Unlöslich in Ligroin (SCHOLL, NEUBERGER, *M.* **33**, 517). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: SCHEIBER, *B.* **45**, 2401. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4—8 \times 10^{-4}$ (SCHEI.). — Gibt beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid auf 60° 2-Cyan-benzoylchlorid; mit Thionylchlorid entsteht bei 60° Phthalimid (SCHO., N.).

Phthalsäure-methylester-nitril, 2-Cyan-benzoesäuremethylester $C_9H_7O_2N = NC \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 815)*. Absorptionsspektrum in Äther: SCHEIBER, *B.* **45**, 2403.

[2-Cyan-benzoesäure]-anhydrid $C_{16}H_8O_3N_2 = (NC \cdot C_6H_4 \cdot CO)_2O$. *B.* Entsteht neben 2-Cyan-benzoylcyanessigsäureäthylester bei der Einw. von 1 Mol Natrium-cyanessigester auf 1 Mol 2-Cyan-benzoylchlorid in Benzol (SCHEIBER, HAUN, *B.* **47**, 3332). — Blättchen (aus Benzol). F: 181—182°. Sehr wenig löslich in Äther. — Bei der Einw. von Alkali erhält man 2-Cyan-benzoesäure.

Phthalsäure-chlorid-nitril, 2-Cyan-benzoylchlorid $C_8H_4ONCl = NC \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Aus 2-Cyan-benzoesäure durch Erwärmen mit Phosphorpentachlorid auf 60° (SCHOLL, NEUBERGER, *M.* **33**, 517). — Nadeln (aus Ligroin). F: 73°; Kp_{11}: ca. 160° (SCHO., N.). — Gibt mit Natrium-acetylaceton in Benzol oder Äther Diacetyl-bis-[2-cyan-benzoyl]-methan (Hauptprod.) und 2-Acetyl-indandion-(1.3)-imid-(1), mit Natrium-benzoylaceton α-Benzoyl-

α-[2-cyan-benzoyl]-aceton und sehr wenig 2-Benzoyl-indandion-(1.3)-imid-(1) (SCHEIBER, HAUN, *B.* **47**, 3332, 3334). Gibt mit Natrium-cyanessigester in Benzol 2-Cyan-benzoyl-cyanessigsäureäthylester neben [2-Cyan-benzoesäure]-anhydrid (SCHEI., H., *B.* **47**, 3331). Liefert mit Natrium-acetessigester in Benzol in der Kälte α-[2-Cyan-benzoyl]-acetessigsäureäthylester und 1-Oxo-3-imino-hydrinden-carbonsäure-(2)-äthylester, in der Wärme die letztere Verbindung und gelegentlich 1-Oxo-3-imino-2-acetyl-hydrinden-carbonsäure-(2)-äthylester(?) (SCHEI., H., *B.* **47**, 3327).

Neutrales Phthalat des gewöhnlichen l-Carvoxims $C_{28}H_{32}O_4N_2 = C_6H_4[CO\cdot O\cdot N{:}C_6H_6(CH_3)\cdot C(:CH_2)\cdot CH_2]_2$. *B.* Aus 2 Mol l-Carvoxim und 1 Mol Phthalylchlorid in warmer Natronlauge (DEUSSEN, HAHN, *B.* **43**, 522; H., Dissertation [Leipzig 1909], S. 61). — Nadeln oder Blättchen (aus wasserhaltigem Aceton). F: 121°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{19}$: —80,3° (in Benzol; p = 4,5).

Neutrales Phthalat des dl-Carvoxims $C_{28}H_{32}O_4N_2 = C_6H_4[CO\cdot O\cdot N{:}C_6H_6(CH_3)\cdot C(:CH_2)\cdot CH_2]_2$. *B.* Aus 2 Mol dl-Carvoxim und 1 Mol Phthalylchlorid in Natronlauge (DEUSSEN, HAHN, *B.* **43**, 522 Anm. 3; H., Dissertation [Leipzig 1909], S. 63). — Krystalle (aus wasserhaltigem Aceton). F: 130°.

Substitutionsprodukte der Phthalsäure.

4-Chlor-phthalsäure $C_8H_5O_4Cl = HO_2C\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2H$ *(S. 816)*. *B.* Zur Bildung des Anhydrids beim Einleiten von Chlor in die Lösung von Phthalsäure in überschüssigem Alkali vgl. EGERER, H. MEYER, *M.* **34**, 81.

4.5-Dichlor-phthalsäure $C_8H_4O_4Cl_2 = HO_2C\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CO_2H$ *(S. 818)*. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen zwischen 0° und 35°: WIGHTMAN, JONES, *Am.* **46**, 99; zwischen 35° und 65°: W., J., *Am.* **48**, 348. Elektrische Leitfähigkeit in absol. Alkohol zwischen 15° und 35°: LLOYD, WIESEL, JONES, *Am. Soc.* **38**, 127.

4.5-Dichlor-phthalsäure-bis-[4-nitro-benzylester] $C_{22}H_{14}O_8N_2Cl_2 = C_6H_2Cl_2(CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2)_2$. *B.* Man kocht 4-Nitro-benzylbromid mit dem Dinatriumsalz der 4.5-Dichlor-phthalsäure in Alkohol (LYONS, REID, *Am. Soc.* **39**, 1741). — Krystalle (aus 95%igem Alkohol). F: 164—164,5°.

Tetrachlorphthalsäure $C_8H_2O_4Cl_4 = HO_2C\cdot C_6Cl_4\cdot CO_2H$ *(S. 819)*. *B.* In geringer Menge aus Naphthochinon-(1.2), Anthrachinon, 1.2.3.4.5.6.7-Heptachlor-anthrachinon und Perchlor-2-benzoyl-benzoesäure beim Kochen mit überschüssigem $SbCl_5$ und wenig Jod (ECKERT, STEINER, *M.* **36**, 179; *B.* **47**, 2629; St., *M.* **36**, 827). Aus Perchlor-2-benzoyl-benzoesäure beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 200—250°, neben Pentachlorbenzol (E., St.). — Zur Reinigung vgl. PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* **40**, 203. — Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen zwischen 0° und 35°: WIGHTMAN, JONES, *Am.* **46**, 100; zwischen 35° und 65°: W., J., *Am.* **48**, 349. Elektrische Leitfähigkeit in absol. Alkohol zwischen 15° und 35°: WIGHTMAN, WIESEL, JONES, *Am. Soc.* **36**, 2253. — Geschwindigkeit der Veresterung durch Alkohol bei 25°: W., W., J., *Am. Soc.* **36**, 2255. — $Sc(C_8O_4Cl_4)(OH) + 6H_2O$. Amorpher Niederschlag; fast unlöslich in Wasser (CROOKES, *Chem. N.* **102**, 100; *C.* **1910 II**, 546).

S. 820, Z. 15 v. o. statt „Leicht löslich in Wasser (GR., A. 149, 20)" lies „Schwer löslich in Wasser, in siedendem nur wenig mehr als in kaltem Wasser (GR., A. 149, 20; E. G. BECKETT, Priv.-Mitt.)."

Tetrachlorphthalsäure-bis-[4-nitro-benzylester] $C_{22}H_{12}O_8N_2Cl_4 = C_6Cl_4(CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2)_2$ *(S. 820)*. *B.* Aus dem Dinatriumsalz der Tetrachlorphthalsäure und 4-Nitro-benzylbromid in siedendem Alkohol (LYONS, REID, *Am. Soc.* **39**, 1741). — F: 180—181°.

Tetrachlorphthalsäure-monohydroxylamid, Tetrachlorphthalmonohydroxamsäure $C_8H_2O_4NCl_4 = HO_2C\cdot C_6Cl_4\cdot CO\cdot NH\cdot OH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Erhitzen von Tetrachlorphthalsäureanhydrid und Hydroxylamin in wäßr. Lösung im siedenden Wasserbad (ORNDORFF, NICHOLS, *Am.* **48**, 495). — Gelbliche Prismen (aus Methanol). — Spaltet schon bei 50° im Wasserstoffstrom Wasser ab unter Bildung von Tetrachlorphthalylhydroxylamin (Syst. No. 3220).

Tetrachlorphthalsäure-methylester-hydroxylamid oder Tetrachlorphthalmonohydroxamsäuremethyläther $C_9H_5O_4NCl_4 = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6Cl_4\cdot CO\cdot NH\cdot OH$ oder $HO_2C\cdot C_6Cl_4\cdot CO\cdot NH\cdot O\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Tetrachlorphthalsäureanhydrid bei Einw. von Hydroxylamin in Methanol (ORNDORFF, NICHOLS, *Am.* **48**, 492). — Gelbe Plättchen (aus Methanol). F: 246—247° (korr.) (Zers.). — Geht in alkal. Lösung in eine unlösliche rote Substanz über.

3.4-Dibrom-phthalsäure $C_8H_4O_4Br_2 = HO_2C\cdot C_6H_2Br_2\cdot CO_2H$. *B.* Diese Konstitution kommt vielleicht der Verbindung zu, die von LESSER, WEISS (*B.* **46**, 3944) einmal beim

Bromieren von Phthalsäureanhydrid mit der berechneten Menge Brom in rauchender Schwefelsäure erhalten wurde. — Nadeln oder Stäbchen (aus Wasser). F: 194—195°. Leicht löslich in heißem Wasser.

3.5-Dibrom-phthalsäure $C_8H_4O_4Br_2 = HO_2C \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Kaliumcuprocyanid auf die neutralisierte Diazolösung aus 3.5-Dibrom-2-amino-benzoesäure bei 90° und Erwärmen des Reaktionsproduktes mit Salzsäure (ULLMANN, KOPETSCHNI, *B.* **44**, 427). — Nadeln (aus Salzsäure). Schmilzt bei 198° und geht dabei in das Anhydrid über. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Aceton, schwer in kaltem Wasser und in Benzol, unlöslich in Ligroin.

Tetrabromphthalsäure $C_8H_2O_4Br_4 = HO_2C \cdot C_6Br_4 \cdot CO_2H$ *(S. 822)*. *B.* Aus Anthrachinon und Brom in rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbad, neben anderen Produkten (ECKERT, STEINER, *M.* **36**, 277). Aus Perbrom-2-benzoyl-benzoesäure durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 200—250°, neben anderen Produkten (E., St.). — *Darst.:* PRATT, YOUNG, *Am. Soc.* **40**, 1416; HOFMANN, *M.* **36**, 818. — Geht beim Umkrystallisieren aus Xylol in das Anhydrid (F: 280° korr.) über (P., Y.).

3-Jod-phthalsäure $C_8H_5O_4I = HO_2C \cdot C_6H_3I \cdot CO_2H$ *(S. 822)*. *B.* Zur Bildung aus 3-Amino-phthalsäure durch Diazotieren und Umsetzen der Diazoniumsalz-Lösung mit Kaliumjodid vgl. KENNER, MATHEWS, *Soc.* **105**, 2477.

3-Jod-phthalsäure-dimethylester $C_{10}H_9O_4I = C_6H_3I(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen des neutralen Silbersalzes der 3-Jod-phthalsäure mit Methyljodid in Benzol (KENNER, MATHEWS, *Soc.* **105**, 2477). — Prismen (aus Petroläther). F: 89°. — Färbt sich am Licht gelblich. Liefert beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 240—260° Diphenyl-tetracarbonsäure-(2.3.2′.3′)-tetramethylester.

4-Jod-phthalsäure $C_8H_5O_4I = HO_2C \cdot C_6H_3I \cdot CO_2H$ *(S. 823)*. *B.* Aus Phthalsäure, Jod und Salpetersäure (D: 1,3) in Eisessig beim Erwärmen (DATTA, CHATTERJEE, *Am. Soc.* **41**, 294).

4-Jod-phthalsäure-dimethylester $C_{10}H_9O_4I = C_6H_3I(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Jod-phthalsäure durch Einw. von methylalkoholischer Schwefelsäure (KENNER, MATHEWS, *Soc.* **105**, 2480). — Gibt beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 240—260° Diphenyl-tetracarbonsäure-(3.4.3′.4′)-tetramethylester.

4-Jod-phthalsäure-diäthylester $C_{12}H_{13}O_4I = C_6H_3I(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *Darst.:* KENNER, MATHEWS, *Soc.* **105**, 2480. — Wird durch Alkalien sehr leicht verseift.

3.4-Dijod-phthalsäure $C_8H_4O_4I_2 = HO_2C \cdot C_6H_2I_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Phthalsäureanhydrid und Jod in rauchender Schwefelsäure (50% SO_3-Gehalt) entstehen bei ca. 3-stdg. Erhitzen auf 110—200° oder bei 6-tägigem Erhitzen auf 75° wechselnde Mengen der Anhydride der 3.4-Dijod-phthalsäure, der 3.6-Dijod-phthalsäure, der 4.5-Dijod-phthalsäure und der 3.4.6-Trijod-phthalsäure; die Trennung der Säuren erfolgt auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der Mononatriumsalze in Essigsäure (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* **40**, 221, 223). — Blättchen. Schmilzt bei raschem Erhitzen unter Wasserabspaltung bei 212—213° (korr.). Schwer löslich in Wasser. — Liefert beim Kochen mit Natronlauge 3.4-Dioxy-benzoesäure.

3.6-Dijod-phthalsäure $C_8H_4O_4I_2 = HO_2C \cdot C_6H_2I_2 \cdot CO_2H$. *B.* s. bei 3.4-Dijod-phthalsäure. — Blätter. Spaltet bei 100° langsam Wasser ab; geht auch bei schnellem Erhitzen unterhalb des Schmelzpunktes in das Anhydrid über. Einw. von siedender Natronlauge: PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* **40**, 225.

4.5-Dijod-phthalsäure $C_8H_4O_4I_2 = HO_2C \cdot C_6H_2I_2 \cdot CO_2H$. *B.* s. o. bei 3.4-Dijod-phthalsäure. — Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). Schmilzt bei raschem Erhitzen unter Übergang in das Anhydrid bei 221—222° (korr.). Leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in heißem Wasser, fast unlöslich in siedendem Benzol (PRATT, PERKINS, *Am. Soc.* **40**, 229). — Liefert beim Kochen mit Natronlauge 4.5-Dioxy-phthalsäure und bräunliche Krystalle, die von ca. 280° an unter Zersetzung schmelzen.

3-Nitro-phthalsäure $C_8H_5O_6N = HO_2C \cdot C_6H_2(NO_2) \cdot CO_2H$ *(S. 823)*. Zur *Darst.* aus Phthalsäureanhydrid durch Nitrieren vgl. KENNER, MATHEWS, *Soc.* **105**, 2476; COHEN, WOODROFFE, ANDERSON, *Soc.* **109**, 232; Organic Syntheses 7 [New York 1927], S. 70.

3-Nitro-phthalsäure-methylester-(1), 3-Nitro-phthal-1-methylestersäure $C_9H_7O_6N = HO_2C \cdot C_6H_2(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 825)*. F: 164° (COHEN, WOODROFFE, ANDERSON, *Soc.* **109**, 223).

3-Nitro-phthalsäure-methylester-(2), 3-Nitro-phthal-2-methylestersäure $C_9H_7O_6N = HO_2C \cdot C_6H_2(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 825)*. F: 152—153° (COHEN, WOODROFFE, ANDERSON, *Soc.* **109**, 222).

3-Nitro-phthalsäure-äthylester-(1), 3-Nitro-phthal-1-äthylestersäure $C_{10}H_9O_6N = HO_2C \cdot C_6H_2(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 826)*. F: 112° (COHEN, WOODROFFE, ANDERSON, *Soc.* **109**, 223). — Wird durch siedende alkoholische Salzsäure kaum angegriffen (CURTIUS, SEMPER, *B.* **46**, 1168). Gibt mit Hydrazinhydrat in der Kälte das Hydrazinsalz des 3-Nitro-phthalsäure-hydrazids-(1); beim Kochen mit überschüssigem Hydrazinhydrat erhält man das Hydrazinsalz des 1.4-Dioxo-5-amino-1.2.3.4-tetrahydro-phthalazins (C., S., *B.* **46**, 1166, 1170).

3-Nitro-phthalsäure-äthylester-(2), 3-Nitro-phthal-2-äthylestersäure $C_{10}H_9O_6N = HO_2C \cdot C_6H_2(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 826)*. *B.* Aus 3-Nitro-phthalsäure-azid-(1) beim Kochen mit absol. Alkohol (CURTIUS, SEMPER, *B.* **46**, 1167). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol), Prismen (aus Chloroform). F: 157°. — Wird durch konz. Salzsäure im Rohr bei 120—130° zu 3-Nitro-phthalsäure verseift. Beim Kochen mit alkoh. Salzsäure erhält man 3-Nitro-phthalsäure-diäthylester. Wird durch Hydrazinhydrat in der Kälte nicht angegriffen.

3-Nitro-phthalsäurediäthylester $C_{12}H_{13}O_6N = C_6H_3(NO_2)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ *(S. 826)*. *B.* Aus 3-Nitro-phthalsäure-äthylester-(2) beim Kochen mit alkoh. Salzsäure (CURTIUS, SEMPER, *B.* **46**, 1168). — Nadeln (aus Petroläther). F: 46°.

3-Nitro-phthalsäure-propylester-(1), 3-Nitro-phthal-1-propylestersäure $C_{11}H_{11}O_6N = HO_2C \cdot C_6H_2(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Nitro-phthalsäure bei der Einw. von Propylalkohol und Chlorwasserstoff (COHEN, WOODROFFE, ANDERSON, *Soc.* **109**, 223). — F: 122—123°.

3-Nitro-phthalsäure-propylester-(2), 3-Nitro-phthal-2-propylestersäure $C_{11}H_{11}O_6N = HO_2C \cdot C_6H_2(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus [3-Nitro-phthalsäure]-anhydrid und Propylalkohol (COHEN, WOODROFFE, ANDERSON, *Soc.* **109**, 223). — F: 138—139°.

3-Nitro-phthalsäure-isobutylester-(1), 3-Nitro-phthal-1-isobutylestersäure $C_{12}H_{13}O_6N = HO_2C \cdot C_6H_2(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Nitro-phthalsäure bei der Einw. von Isobutylalkohol und Chlorwasserstoff (COHEN, WOODROFFE, ANDERSON, *Soc.* **109** 223). — F: 149°.

3-Nitro-phthalsäure-isobutylester-(2), 3-Nitro-phthal-2-isobutylestersäure $C_{12}H_{13}O_6N = HO_2C \cdot C_6H_2(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [3-Nitro-phthalsäure]-anhydrid und Isobutylalkohol (COHEN, WOODROFFE, ANDERSON, *Soc.* **109**, 223). — F: 176—177°.

3-Nitro-phthalsäure-d-amylester-(2), 3-Nitro-phthal-2-d-amylestersäure $C_{13}H_{15}O_6N = HO_2C \cdot C_6H_2(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ *(S. 827)*. *B.* Aus 3-Nitro-phthalsäure-dl-amylester-(2) durch fraktionierte Krystallisation des Cinchonidinsalzes aus verd. Alkohol (COHEN, MARSHALL, WOODMAN, *Soc.* **107**, 893). — $[\alpha]_D^{20}$: +2,7° (in Alkohol; c = 5,6). — Cinchonidinsalz. Nadeln (aus verd. Alkohol).

3-Nitro-phthalsäure-l-amylester-(2), 3-Nitro-phthal-2-l-amylestersäure $C_{13}H_{15}O_6N = HO_2C \cdot C_6H_2(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Nitro-phthalsäure-dl-amylester-(2) durch fraktionierte Krystallisation des Brucinsalzes aus verd. Alkohol (COHEN, MARSHALL, WOODMAN, *Soc.* **107**, 893). — $[\alpha]_D^{20}$: —2,7° (in Alkohol; c = 4). — Brucinsalz. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 105°.

3-Nitro-phthalsäure-dl-amylester-(2), 3-Nitro-phthal-2-dl-amylestersäure $C_{13}H_{15}O_6N = HO_2C \cdot C_6H_2(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ *(S. 827)*. Krystalle (aus Benzol). F: 156—158° (COHEN, MARSHALL, WOODMAN, *Soc.* **107**, 893).

3-Nitro-phthalsäure-isoamylester-(1), 3-Nitro-phthal-1-isoamylestersäure $C_{13}H_{15}O_6N = HO_2C \cdot C_6H_2(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 827)*. F: 95° (stabile Modifikation) (COHEN, WOODROFFE, ANDERSON, *Soc.* **109**, 223).

3-Nitro-phthalsäure-isoamylester-(2), 3-Nitro-phthal-2-isoamylestersäure $C_{13}H_{15}O_6N = HO_2C \cdot C_6H_2(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 827)*. F: 165—166° (COHEN, WOODROFFE, ANDERSON, *Soc.* **109**, 223).

3-Nitro-phthalsäure-l-menthylester-(2), 3-Nitro-phthal-2-l-menthylestersäure $C_{18}H_{23}O_6N = HO_2C \cdot C_6H_2(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus [3-Nitro-phthalsäure]-anhydrid und l-Menthol (COHEN, WOODROFFE, ANDERSON, *Soc.* **109**, 223). — F: 160—162°.

3-Nitro-phthalsäure-methylester-(2)-l-menthylester-(1) $C_{19}H_{25}O_6N = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_2(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man erhitzt 3-Nitro-phthalsäure-methylester-(2)-chlorid-(1) mit l-Menthol auf 110—120° (COHEN, WOODROFFE, ANDERSON, *Soc.* **109**, 233). — F: 66—67°. $[\alpha]_D^{20}$: —122,9° (in Benzol; c = 3).

3-Nitro-phthalsäure-methylester-(1)-l-menthylester-(2) $C_{19}H_{25}O_6N = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_2(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man erhitzt 3-Nitro-phthalsäure-methylester-(1)-chlorid-(2) mit l-Menthol auf 110—120° (COHEN, WOODROFFE, ANDERSON, *Soc.* **109**, 233). — F: 149—150°. $[\alpha]_D^{20}$: —102° (in Benzol; c = 3).

3-Nitro-phthalsäure-äthylester-(2)-l-menthylester-(1) $C_{20}H_{27}O_6N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_2(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Nitro-phthalsäure-äthylester-(2)-chlorid-(1)

und l-Menthol bei 110—120° (COHEN, WOODROFFE, ANDERSON, *Soc.* **109**, 233). — F: 57—58°. $[\alpha]_D^{20}$: —125° (in Benzol; c = 2,4).

3-Nitro-phthalsäure-äthylester-(1)-l-menthylester-(2) $C_{20}H_{27}O_6N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Nitro-phthalsäure-äthylester-(1)-chlorid-(2) und l-Menthol bei 110—120° (COHEN, WOODROFFE, ANDERSON, *Soc.* **109**, 233). — F: 99°. $[\alpha]_D^{20}$: —93° (in Benzol; c = 2,7).

3-Nitro-phthalsäure-propylester-(2)-l-menthylester-(1) $C_{21}H_{29}O_6N = C_3H_5 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Nitro-phthalsäure-propylester-(2)-chlorid-(1) und l-Menthol bei 110—120° (COHEN, WOODROFFE, ANDERSON, *Soc.* **109**, 233). — F: 38—40°. $[\alpha]_D^{20}$: —116,9° (in Benzol; c = 2).

3-Nitro-phthalsäure-propylester-(1)-l-menthylester-(2) $C_{21}H_{29}O_6N = C_3H_5 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Nitro-phthalsäure-propylester-(1)-chlorid-(2) und l-Menthol bei 110—120° (COHEN, WOODROFFE, ANDERSON, *Soc.* **109**, 233). — F: 89°. $[\alpha]_D^{20}$: —83° (in Benzol; c = 2,5).

3-Nitro-phthalsäure-isobutylester-(2)-l-menthylester-(1) $C_{22}H_{31}O_6N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Nitro-phthalsäure-isobutylester-(2)-chlorid-(1) und l-Menthol bei 110—120° (COHEN, WOODROFFE, ANDERSON, *Soc.* **109**, 233). — Flüssigkeit. $[\alpha]_D^{20}$: —115,7° (in Benzol; c = 2).

3-Nitro-phthalsäure-isobutylester-(1)-l-menthylester-(2) $C_{22}H_{31}O_6N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Nitro-phthalsäure-isobutylester-(1)-chlorid-(2) und l-Menthol bei 110—120° (COHEN, WOODROFFE, ANDERSON, *Soc.* **109**, 233). — F: 76—77°. $[\alpha]_D^{20}$: —79° (in Benzol; c = 2,4).

3-Nitro-phthalsäure-benzylester-(1), 3-Nitro-phthal-1-benzylestersäure $C_{15}H_{11}O_6N = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Nitro-phthalsäure bei der Einw. von Benzylalkohol und Chlorwasserstoff (COHEN, WOODROFFE, ANDERSON, *Soc.* **109**, 223). — F: 165°.

3-Nitro-phthalsäure-benzylester-(2), 3-Nitro-phthal-2-benzylestersäure $C_{15}H_{11}O_6N = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus [3-Nitro-phthalsäure]-anhydrid und Benzylalkohol (COHEN, WOODROFFE, ANDERSON, *Soc.* **109**, 223). — F: 174°.

3-Nitro-phthalsäure-l-menthylester-(1)-benzylester-(2) $C_{25}H_{29}O_6N = (CH_3)_2CH \cdot (CH_3)C_6H_9 \cdot O_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Nitro-phthalsäure-benzylester-(2)-chlorid-(1) und l-Menthol bei 110—120° (COHEN, WOODROFFE, ANDERSON, *Soc.* **109**, 233). — $[\alpha]_D^{20}$: —83° (in Benzol; c = 2,6).

3-Nitro-phthalsäure-bis-[4-nitro-benzylester] $C_{22}H_{15}O_{10}N_3 = C_6H_3(NO_2)(CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$. *B.* Aus dem Dinatriumsalz der 3-Nitro-phthalsäure und 4-Nitro-benzylbromid in siedendem Alkohol (LYONS, REID, *Am. Soc.* **39**, 1741). — Krystalle (aus Alkohol). F: 189,5° bis 190°.

3-Nitro-phthalsäure-[d-β-phenyl-propylester]-(2) $C_{17}H_{15}O_6N = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Man löst 3-Nitro-phthalsäure-[dl-β-phenyl-propylester]-(2) in Äthylacetat und fällt mit Brucin; aus der Mutterlauge gewinnt man die l-Komponente, indem man das Brucinsalz in das Cinchoninsalz und dieses in das Cinchonidinsalz überführt (COHEN, MARSHALL, WOODMAN, *Soc.* **107**, 899). — Krystalle (aus Alkohol). F: 142—143°. $[\alpha]_D^{20}$: +16,3° (in Alkohol; c = 4,8). — Brucinsalz. Nadeln (aus Alkohol). F: 127—129°.

3-Nitro-phthalsäure-[l-β-phenyl-propylester]-(2) $C_{17}H_{15}O_6N = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — $[\alpha]_D^{20}$: —16,3° (in Alkohol; c = 4) (COHEN, MARSHALL, WOODMAN, *Soc.* **107**, 899).

3-Nitro-phthalsäure-[dl-β-phenyl-propylester]-(2) $C_{17}H_{15}O_6N = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dl-β-Phenyl-propylalkohol und 3-Nitro-phthalsäureanhydrid bei 130° (COHEN, MARSHALL, WOODMAN, *Soc.* **107**, 899). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 147°.

3-Nitro-phthalsäure-methylester-(2)-chlorid-(1) $C_9H_6O_5NCl = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot COCl$. *B.* Aus 3-Nitro-phthalsäure-methylester-(2) durch Erhitzen mit Thionylchlorid (COHEN, WOODROFFE, ANDERSON, *Soc.* **109**, 233). — Krystalle (aus Petroläther). F: 95—97°.

3-Nitro-phthalsäure-methylester-(1)-chlorid-(2) $C_9H_6O_5NCl = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot COCl$. *B.* Aus 3-Nitro-phthalsäure-methylester-(1) durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid (COHEN, WOODROFFE, ANDERSON, *Soc.* **109**, 233). — Krystalle (aus Petroläther). F: 97—99°.

3-Nitro-phthalsäure-äthylester-(2)-chlorid-(1) $C_{10}H_8O_5NCl = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot COCl$. *B.* Aus 3-Nitro-phthalsäure-äthylester-(2) durch Erhitzen mit Thionylchlorid (COHEN, WOODROFFE, ANDERSON, *Soc.* **109**, 233). — Krystalle (aus Petroläther). F: 74—76°.

3-Nitro-phthalsäure-äthylester-(1)-chlorid-(2) $C_{10}H_8O_5NCl = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot COCl$. *B.* Aus 3-Nitro-phthalsäure-äthylester-(1) durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid (COHEN, WOODROFFE, ANDERSON, *Soc.* **109**, 234). — Krystalle (aus Petroläther). F: 58—60°.

3-Nitro-phthalsäure-propylester-(2)-chlorid-(1) $C_{11}H_{10}O_5NCl = C_3H_5 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot COCl$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Nitro-phthalsäure-propylester-(2) mit Thionylchlorid (COHEN, WOODROFFE, ANDERSON, *Soc.* **109**, 233). — Krystalle (aus Petroläther). F: 32°.

3-Nitro-phthalsäure-propylester-(1)-chlorid-(2) $C_{11}H_{10}O_5NCl = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot COCl$. *B.* Aus 3-Nitro-phthalsäure-propylester-(1) durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid (COHEN, WOODROFFE, ANDERSON, *Soc.* **109**, 233). — Krystalle (aus Petroläther). F: 118°.

3-Nitro-phthalsäure-isobutylester-(2)-chlorid-(1) $C_{12}H_{12}O_5NCl = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot COCl$. *B.* Aus 3-Nitro-phthalsäure-isobutylester-(2) durch Erhitzen mit Thionylchlorid (COHEN, WOODROFFE, ANDERSON, *Soc.* **109**, 233). — Flüssigkeit.

3-Nitro-phthalsäure-isobutylester-(1)-chlorid-(2) $C_{12}H_{12}O_5NCl = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot COCl$. *B.* Aus 3-Nitro-phthalsäure-isobutylester-(1) durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid (COHEN, WOODROFFE, ANDERSON, *Soc.* **109**, 233). — Flüssigkeit.

3-Nitro-phthalsäure-benzylester-(2)-chlorid-(1) $C_{15}H_{10}O_5NCl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot COCl$. *B.* Aus 3-Nitro-phthalsäure-benzylester-(2) durch Erhitzen mit Thionylchlorid (COHEN, WOODROFFE, ANDERSON, *Soc.* **109**, 233). — Krystalle (aus Petroläther). F: 74—75°.

3-Nitro-phthalsäure-hydrazid-(1) $C_8H_7O_5N_3 = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrazinsalz entsteht aus 3-Nitro-phthalsäure-äthylester-(1) und Hydrazinhydrat in der Kälte (CURTIUS, SEMPER, *B.* **46**, 1166). — Nadeln. Ist bei 280° noch nicht geschmolzen. — Wird durch heißes Wasser zersetzt. — Hydrazinsalz $C_8H_7O_5N_3 + N_2H_4$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 157° (Zers.).

3-Nitro-phthalsäure-benzalhydrazid-(1) $C_{15}H_{11}O_5N_3 = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Hydrazinsalz des 3-Nitro-phthalsäure-hydrazids-(1) und Benzaldehyd in Wasser (CURTIUS, SEMPER, *B.* **46**, 1166). — Nadeln (aus Alkohol). F: 177°.

3-Nitro-phthalsäure-azid-(1) $C_8H_4O_5N_4 = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Aus 3-Nitro-phthalsäure-hydrazid-(1) durch Einw. von salpetriger Säure in der Kälte (CURTIUS, SEMPER, *B.* **46**, 1162, 1167). — Schuppen (aus Äther + Petroläther). Verpufft lebhaft beim Erhitzen. Sehr leicht löslich in Äther. — Gibt beim Kochen mit Wasser 3-Nitro-phthalsäure, beim Kochen mit absol. Alkohol 3-Nitro-phthalsäure-äthylester-(2), beim Kochen mit Chloroform Nitroisatosäure-anhydrid (s. nebenstehende Formel).



4-Nitro-phthalsäure $C_8H_5O_6N = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$ *(S. 828)*. *B.* Aus 4-Nitro-2-methyl-benzonitril durch Oxydation mit Permanganat in siedender verdünnter Natronlauge (MAYER, *J. pr.* [2] **92**, 149). — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge Azoxybenzol-tetracarbonsäure-(3.4.3'.4') (Syst. No. 2214) (SACHS, *M.* **37**, 55; GOLDBERGER, *M.* **37**, 58) oder Azobenzol-tetracarbonsäure-(3.4.3'.4') (Syst. No. 2140) (G.).

4-Nitro-phthalsäure-methylester-(1), 4-Nitro-phthal-1-methylestersäure $C_9H_7O_6N = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 830)*. F: 130—132° (COHEN, WOODROFFE, ANDERSON, *Soc.* **109**, 234).

4-Nitro-phthalsäure-äthylester-(1), 4-Nitro-phthal-1-äthylestersäure $C_{10}H_9O_6N = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 830)*. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: WEGSCHEIDER, *M.* **37**, 222.

4-Nitro-phthalsäure-äthylester-(2), 4-Nitro-phthal-2-äthylestersäure $C_{10}H_9O_6N = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 830)*. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: WEGSCHEIDER, *M.* **37**, 222.

4-Nitro-phthalsäure-methylester-(1)-l-menthylester-(2) $C_{19}H_{25}O_6N = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_6H_9(CH_3)_1 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man erhitzt das aus 4-Nitro-phthalsäure-methylester-(1) und Thionylchlorid gewonnene Chlorid mit l-Menthol (COHEN, WOODROFFE, ANDERSON, *Soc.* **109**, 234). — Gelbliche Flüssigkeit. $[\alpha]_D^{15}$: —61,6° (in Benzol; c = 2).

3.5-Dinitro-phthalsäure $C_8H_4O_8N_2 = HO_2C \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2H$ *(S. 831)*. *B.* Aus 5.7-Dinitro-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin durch Oxydation mit siedender 30%iger Salpetersäure (Tetralingesellschaft, D. R. P. 299014; *C.* **1919** IV, 374; *Frdl.* **13**, 318; SCHROETER, *A.* **426**, 46).

Derivate von Schwefelanalogen der Phthalsäure.

Monothiophthalsäure-S-methylester-O-äthylester $C_{11}H_{12}O_3S = CH_3 \cdot S \cdot OC \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Thiophthalsäureanhydrid $C_6H_4{<}\overset{CO}{\underset{CO}{>}}S$ bei aufeinanderfolgender Einw.

von Natriumäthylat und Methyljodid in Alkohol in der Kälte (REISSERT, HOLLE, *B.* **44**, 3030). — Nach Knoblauch riechende Flüssigkeit. Kp_{16}: 209°. D: 1,192. — Gibt bei der Verseifung mit alkoh. Natronlauge Phthalsäure, Äthylalkohol und Methylmercaptan.

Monothiophthalsäure-O-methylester-S-äthylester $C_{11}H_{12}O_3S = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Thiophthalsäureanhydrid bei aufeinanderfolgender Einw. von Natriummethylat und Äthyljodid in Methanol in der Kälte (REISSERT, HOLLE, *B.* **44**, 3031). — Nach Knoblauch riechende Flüssigkeit. Kp_{16}: 209°. D: 1,191. — Gibt bei der Verseifung mit alkoh. Natronlauge Phthalsäure, Methanol und Äthylmercaptan.

Monothiophthalsäure-O.S-diäthylester $C_{12}H_{14}O_3S = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Thiophthalsäureanhydrid bei aufeinanderfolgender Einw. von Natriumäthylat und Äthyljodid in Alkohol in der Kälte (REISSERT, HOLLE, *B.* **44**, 3030). — Kp_{10}: ca. 194°. Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck.

Monothiophthalsäure-O-methylester-S-[2.4-dinitro-phenylester] $C_{15}H_{10}O_7N_2S = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot S \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Man setzt Thiophthalsäureanhydrid mit Natriummethylat in Methanol um und kocht die Reaktionsflüssigkeit mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol auf (REISSERT, HOLLE, *B.* **44**, 3031). — Gelbe Prismen (aus Benzol). F: 121°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Eisessig, löslich in Methanol, Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin und in Wasser.

Dithiophthalsäure-S.S-dimethylester $C_{10}H_{10}O_2S_2 = C_6H_4(CO \cdot S \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Thiophthalsäureanhydrid bei der Einw. von Natriumsulfid und Dimethylsulfat (REISSERT, HOLLE, *B.* **44**, 3032). — Gelbbraune Blättchen oder Nadeln (aus Benzin). F: 124°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig, unlöslich in Ligroin und in Wasser.

2. ***Benzol-dicarbonsäure-(1.3), Isophthalsäure*** $C_8H_6O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 832). V.* Im Rhizom von Iris versicolor L. (POWER, SALWAY, *C.* **1911** I, 744). — *B.* Durch Erhitzen von m-Brom-benzoesäure mit Kaliumcyanid und wenig Kupfercyanür in verd. Alkohol auf ca. 200° (ROSENMUND, STRUCK, *B.* **52**, 1754). Aus 3.3'-Dimethyl-diphenyl durch Oxydation mit Chromsäuregemisch (SCHULTZ, *B.* **17**, 468; WINSTON, *Am.* **31**, 131; vgl. SCHLENK, BRAUNS, *B.* **48**, 667). — Kryoskopisches Verhalten in absol. Schwefelsäure: ODDO, CASALINO, *G.* **47** II, 216. — Gibt bei der Reduktion mit Wasserstoff in Eisessig in Gegenwart von Platinschwarz cis- und trans-Hexahydroisophthalsäure (WILLSTÄTTER, JAQUET, *B.* **51**, 777). Gibt mit Acetylchlorid bei 130° Isophthalsäuredichlorid (LIEBERMANN, KARDOS, *B.* **46**, 211). Liefert beim Erhitzen mit 4 Mol Benzolsulfamid auf 220—240° Isophthalsäuredinitril und sehr geringe Mengen Isophthalsäure-mononitril(?) (ROUILLER, *Am.* **47**, 493). — Gibt in saurer oder neutraler Lösung mit Eisenchlorid eine hell lachsfarbene, nicht charakteristische Fällung (MÖRNER, *H.* **95**, 292). — $(NH_4)_2C_8H_4O_4$. Pulver. Etwas löslich in Alkohol (MCMASTER, *Am.* **49**, 298). — Saures Natriumsalz. Aus der wäßr. Lösung des sauren Natriumisophthalats läßt sich Isophthalsäure durch Äther extrahieren (THOMS, SABALITSCHKA, *B.* **50**, 1232). — Über ein Eisensalz, das sich von der Base $[Fe_3(C_8H_4O_4)_3OH](OH)_2$ ableitet, vgl. WEINLAND, PASCHEN, *Z. anorg. Ch.* **92**, 93.

Isophthalsäuremonomethylester, Isophthalmethylestersäure $C_9H_8O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Isophthalsäuredimethylester durch Verseifung mit 1 Mol methylalkoholischer Natronlauge (WOHL, *B.* **43**, 3477; WEGSCHEIDER, PERNDANNER, AUSPITZER, *M.* **31**, 1258). In sehr geringer Menge aus Isophthalsäure durch Veresterung mit 1% Chlorwasserstoff enthaltendem Methanol (WE., P., AU.). — Nadeln (aus Methanol, Aceton oder Wasser). F: 193° (Wo.). Existiert auch in einer bei 167—169° schmelzenden Form, die sich bei Zimmertemperatur langsam in die hochschmelzende Form umlagert (WE., P., AU.; WE., *M.* **37**, 224). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: WE. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1{,}28 \times 10^{-4}$ (WE.).

Isophthalsäuredimethylester $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$ *(S. 834).* F: 64—65° (ASCHAN, *A.* **387**, 36 Anm.), 66—67° (STARK, GARBEN, *B.* **46**, 663), 68° (WEGSCHEIDER, PERNDANNER, AUSPITZER, *M.* **31**, 1258). Kp_{12}: 124° (W., P., AU.). — Gibt beim Erwärmen mit 1 Mol methylalkoholischer Natronlauge Isophthalsäuremonomethylester (WOHL, *B.* **43**, 3477; vgl. WE., P., AU.). Liefert bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid $\omega.\omega.\omega'.\omega'$-Tetraphenyl-m-xylylenglykol (ST., G.; SCHLENK, BRAUNS, *B.* **48**, 667).

Isophthalsäuremonoäthylester, Isophthaläthylestersäure $C_{10}H_{10}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Isophthalsäurediäthylester durch Verseifung mit 1 Mol alkoh. Natronlauge (WOHL, *B.* **43**, 3479). — Schmilzt nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Wasser bei 115—117°.

Isophthalsäurediäthylester $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_4(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ *(S. 834)*. Kp_{24}: 170—170,5°; $D_4^{16,1}$: 1,1239; $n_\alpha^{17,5}$: 1,5036; $n_D^{17,5}$: 1,508; $n_\beta^{17,5}$: 1,5194 (v. AUWERS, SCHMIDT, *B.* **46**, 484).

Isophthalsäure-bis-[4-nitro-benzylester] $C_{22}H_{16}O_8N_2 = C_6H_4(CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$. *B.* Aus dem Dinatriumsalz der Isophthalsäure und 4-Nitro-benzylbromid in siedendem verdünntem Alkohol (LYMAN, REID, *Am. Soc.* **39**, 709; LYONS, REID, *Am. Soc.* **39**, 1740). — F: 202,5°. Etwas löslich in verd. Alkohol.

Isophthalsäure-methylester-chlorid $C_9H_7O_3Cl = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Aus Isophthalsäuremonomethylester durch Erwärmen mit Thionylchlorid (WOHL, *B.* **43**, 3477). — Krystalle (aus Petroläther). Sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit.

Isophthalsäuredichlorid $C_8H_4O_2Cl_2 = C_6H_4(COCl)_2$ *(S. 834)*. *B.* Aus Isophthalsäure und Acetylchlorid bei 130° (LIEBERMANN, KARDOS, *B.* **46**, 211). — Prismen (aus Petroläther). F: 43—44° (L., K.). $D_4^{17,5}$: 1,3880; n_α^{17}: 1,5634; n_D^{17}: 1,570; n_β^{17}: 1,5867; n_γ^{17}: 1,6024 (v. AUWERS, SCHMIDT, *B.* **46**, 484). Absorptionsspektrum in Äther: SCHEIBER, *A.* **389**, 166.

Isophthalsäuremonoamid, Isophthalamidsäure $C_8H_7O_3N = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Isophthalsäure-methylester-amid durch Kochen mit 1 Mol methylalkoholischer Natronlauge (WOHL, *B.* **43**, 3478). Aus Isophthalsäuremonomethylester bei der Einw. von wäßrig-methylalkoholischem Ammoniak (W.). Durch längeres Erhitzen von Isophthalaldehydsäureoxim (SIMONIS, *B.* **45**, 1586). — Nadeln (aus Methanol). F: 280° (W.).

Isophthalsäure-methylester-amid $C_9H_9O_3N = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Isophthalsäure-methylester-chlorid durch Einw. von konzentriertem wäßrigem Ammoniak in der Kälte (WOHL, *B.* **43**, 3478). Aus dem Kaliumsalz des Isophthalsäuremonoamids durch Erwärmen mit Dimethylsulfat in Benzol (W.). — Nadeln (aus Methanol oder Aceton). F: 148,5°. — Gibt beim Kochen mit 1 Mol methylalkoholischer Natronlauge Isophthalsäuremonoamid.

Isophthalsäurediamid $C_8H_8O_2N_2 = C_6H_4(CO \cdot NH_2)_2$ *(S. 834)*. F: 280° (ASCHAN, *A.* **387**, 36 Anm.).

Isophthalsäuremononitril, 3-Cyan-benzoesäure $C_8H_5O_2N = NC \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 835)*. Absorptionsspektrum in Alkohol und alkoh. Natriumäthylat-Lösung: SCHEIBER, *B.* **45**, 2403.

Dibenzoat des Isophthalsäure-bis-hydroxylamids, Dibenzoat der Isophthaldihydroxamsäure $C_{22}H_{16}O_6N_2 = C_6H_4(CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$ bezw. $C_6H_4[C(OH):N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5]_2$ *(S. 836)*.

S. 836, Z. 1 v. u. statt „m-Phenylenharnstoff $\left(C_6H_4{<}^{NH}_{NH}{>}CO\right)_x$ *(Syst. No. 3567)" lies „polymeren (?) m-Phenylenharnstoff (Bd. XIII, S. 39)".*

Isophthalsäurediazid $C_8H_4O_2N_6 = C_6H_4(CO \cdot N_3)_2$ *(S. 837)*.

S. 837, Z. 9 v. u. statt „m-Phenylenharnstoff $\left(C_6H_4{<}^{NH}_{NH}{>}CO\right)_x$ *(Syst. No. 3567)" lies „polymeren (?) m-Phenylenharnstoff (Bd. XIII, S. 39)".*

4-Chlor-isophthalsäure $C_8H_5O_4Cl = HO_2C \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$ *(S. 837)*. *B.* Aus dem Natriumsalz der 1.3-Dimethyl-benzol-sulfonsäure-(4) durch Erhitzen mit Thionylchlorid auf ca. 230° und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Alkalilauge (Höchster Farbw., D. R. P. 282133; *C.* **1915** I, 464; *Frdl.* **12**, 171).

4.6-Dichlor-isophthalsäuredichlorid $C_8H_3O_2Cl_5 = C_6H_2Cl_2(COCl)_2$. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-benzol-disulfonsäure-(4.6)-dichlorid [1]) durch Erhitzen mit Thionylchlorid im Rohr auf 240° (POLLAK, SCHADLER, *M.* **39**, 134; P., RUDICH, *M.* **43**, 220). Aus 4.6-Dichlor-isophthalsäure durch Einw. von Phosphorpentachlorid (P., R., *M.* **43**, 221). — Krystalle (aus Ligroin). F: 75,5—76,5° (P., R.). Sehr leicht löslich in Äther, Essigester, Chloroform und Benzol, löslich in Petroläther und Xylol (P., SCH.).

2-Jod-isophthalsäure $C_8H_5O_4I = HO_2C \cdot C_6H_3I \cdot CO_2H$. *B.* Man diazotiert 2-Amino-isophthalsäure und erhitzt die Diazoniumsalz-Lösung mit Jod-Kaliumjodid-Lösung auf 80° (F. MAYER, *B.* **44**, 2301; vgl. a. JAMES, KENNER, STUBBINGS, *Soc.* **117**, 774). — Nicht rein erhalten. Nadeln (aus Wasser). F: 236—238° (J., K., ST.).

[1]) Die Konstitution dieser Verbindung wurde nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] von POLLAK, LUSTIG (*A.* **433**, 191); P., v. MEISSNER (*M.* **50**, 237); HOLLEMAN, CHOUFOER (*Akad. Amsterdam Versl.* **33**, 307) bewiesen.

2-Jod-isophthalsäuredimethylester $C_{10}H_9O_4I = C_6H_3I(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Jod-isophthalsäure durch Einw. von Methanol und Chlorwasserstoff (F. MAYER, *B.* **44**, 2301). — Nadeln. F: 50°. — Liefert beim Erhitzen mit Kupferpulver auf ca. 200° Diphenyl-tetracarbonsäure-(2.6.2'.6')-tetramethylester.

2-Nitro-isophthalsäure $C_8H_5O_6N = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$ *(S. 839)*. *B.* Zur Bildung aus vic.-Nitro-m-xylol durch Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung vgl. WOHL, *B.* **43**, 3480. — Prismen (aus Methanol). F: 315°.

2-Nitro-isophthalsäure-monomethylester, 2-Nitro-isophthalmethylestersäure $C_9H_7O_6N = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Nitro-isophthalsäure-dimethylester durch Verseifung mit 1 Mol methylalkoholischer Natronlauge in der Siedehitze (WOHL, *B.* **43**, 3480). — Nadeln (aus Wasser), Blättchen (aus Methanol). F: 197°. Sehr leicht löslich in Methanol.

2-Nitro-isophthalsäuredimethylester $C_{10}H_9O_6N = C_6H_3(NO_2)(CO_2 \cdot CH_3)_2$ *(S. 839)*. *B.* Aus 2-Nitro-isophthalsäure durch Kochen mit methylalkoholischer Schwefelsäure (WOHL, *B.* **43**, 3480). — Nadeln (aus Methanol oder Wasser). F: 135°. Fast unlöslich in Petroläther. — Gibt beim Verseifen mit 1 Mol methylalkoholischer Natronlauge 2-Nitro-isophthalsäure-monomethylester.

2-Nitro-isophthalsäure-methylester-chlorid $C_9H_6O_5NCl = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot COCl$. *B.* Aus 2-Nitro-isophthalsäuremonomethylester durch Einw. von Thionylchlorid (WOHL, *B.* **43**, 3481). — Blättchen (aus Benzol), Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 121°.

2-Nitro-isophthalsäuremonoamid $C_8H_6O_5N_2 = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Nitro-isophthalsäure-methylester-amid durch Kochen mit 1 Mol methylalkoholischer Natronlauge (WOHL, *B.* **43**, 3481). Aus 2-Nitro-isophthalsäure-monomethylester durch Einw. von wäßrig-methylalkoholischem Ammoniak (W.). — Stäbchen oder Tafeln (aus verd. Methanol). F: 252°. Schwer löslich in heißem Wasser, leichter in Aceton und Methanol.

2-Nitro-isophthalsäure-methylester-amid $C_9H_8O_5N_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Nitro-isophthalsäure-methylester-chlorid durch Einw. von konzentriertem wäßrigem Ammoniak (WOHL, *B.* **43**, 3481). Aus dem Kaliumsalz des 2-Nitro-isophthalsäuremonoamids durch Erhitzen mit Dimethylsulfat in Benzol (W.). — Nadeln (aus Methanol). F: 190—191°. — Gibt bei der Verseifung mit 1 Mol methylalkoholischer Natronlauge 2-Nitro-isophthalsäuremonoamid.

4-Nitro-isophthalsäure $C_8H_5O_6N = HO_2C \cdot C_6H_2(NO_2) \cdot CO_2H$ *(S. 839)*. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: WEGSCHEIDER, *M.* **37**, 226. Elektrolytische Dissoziationskonstante der 1. Stufe k_1 bei 25°: $1{,}03 \times 10^{-2}$; Konstante der 2. Stufe k_2 bei 25°: $2{,}63 \times 10^{-4}$.

4-Nitro-isophthalsäure-methylester-(1), 4-Nitro-isophthal-1-methylestersäure $C_9H_7O_6N = HO_2C \cdot C_6H_2(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Nitro-isophthalsäure durch Einw. von methylalkoholischer Schwefelsäure (AXER, *M.* **41**, 159). — Nadeln (aus Benzol). F: 153,5° bis 154° (korr.) (A.). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: WEGSCHEIDER, *M.* **37**, 226. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1{,}09 \times 10^{-3}$ (W.).

4-Nitro-isophthalsäure-methylester-(3), 4-Nitro-isophthal-3-methylestersäure $C_9H_7O_6N = HO_2C \cdot C_6H_2(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Nitro-isophthalsäure-dimethylester durch partielle Verseifung (AXER, *M.* **41**, 159). — Pulver (aus Benzol). F: 192—194° (korr.) (A.; WEGSCHEIDER, *M.* **37**, 226). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: W. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $8{,}4 \times 10^{-4}$ (W.).

4-Nitro-isophthalsäure-dimethylester $C_{10}H_9O_6N = C_6H_3(NO_2)(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Nitro-isophthalsäure durch Einw. von Methanol und viel konz. Schwefelsäure oder aus dem neutralen Silbersalz der 4-Nitro-isophthalsäure durch Einw. von Methyljodid (AXER, *M.* **41**, 158, 159). — Gelbliche rhombische Pyramiden (aus Benzol oder Methanol). F: 87—88,5°.

5-Nitro-isophthalsäure $C_8H_5O_6N = HO_2C \cdot C_6H_2(NO_2) \cdot CO_2H$ *(S. 840)*. *B.* Zur Bildung aus Isophthalsäure und höchst konzentrierter siedender Salpetersäure vgl. R. MEYER, WESCHE, *B.* **50**, 444. — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam oder Zinkstaub in Natronlauge oder bei der Elektrolyse in Natronlauge Azobenzol-tetracarbonsäure-(3.5.3'.5'). Bei der Einw. von Arsentrioxyd in Natronlauge erhält man Azoxybenzol-tetracarbonsäure-(3.5.3'.5'). Beim Kochen mit $Na_2S_2O_4$-Lösung entsteht 5-Amino-isophthalsäure.

3. ***Benzol-dicarbonsäure-(1.4), Terephthalsäure*** $C_8H_6O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 841)*. *B.* Bei längerem Erhitzen von p-Dibrom-benzol mit Kaliumcyanid, wenig Cuprocyanid, Alkohol und Wasser im geschlossenen Rohr auf 250° (ROSENMUND, STRUCK, *B.* **52**, 1752). In sehr geringer Menge aus p-Xylol bei der Einw. von Sauerstoff in Gegenwart von

Wasser im Sonnenlicht, neben p-Toluylsäure (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **45**, 40; *R. A. L.* [5] **20** II, 675). (Bei der Oxydation von p-Cymol mit Chromsäuregemisch ... *A.* **121**, 88); BOGERT, HARRIS, *Am. Soc.* **41**, 1680). Bei der Belichtung einer Benzol-Lösung von Terephthalaldehyd unter Luftzutritt, neben Terephthalaldehydsäure (SUIDA, *M.* **33**, 1175). Neben Terephthalaldehydsäure beim Erhitzen von Terephthalaldehyd mit 1 Mol Brom und Wasser auf 140° im geschlossenen Rohr (SIMONIS, *B.* **45**, 1588). Beim Erhitzen von p-Chlorbenzoesäure oder p-Brom-benzoesäure mit Kaliumcyanid, wenig Cuprocyanid, Wasser und Alkohol (R., STR., *B.* **52**, 1755). Terephthalsäure entsteht in geringer Menge bei der Spaltung von Eiweißstoffen mit konz. Salpetersäure (MÖRNER, *H.* **95**, 296). — In 100 g 95%iger Ameisensäure lösen sich bei 20° ca. 0,5 g, bei Siedetemperatur ca. 3 g Terephthalsäure (ASCHAN, *Ch. Z.* **37**, 1117). Kryoskopisches Verhalten in absol. Schwefelsäure: ODDO, CASALINO, *G.* **47** II, 217. — Gibt bei der Hydrierung in Eisessig-Lösung in Gegenwart von Platinschwarz ein Gemisch von cis- und trans-Hexahydroterephthalsäure (WILLSTÄTTER, JAQUET, *B.* **51**, 776). Beim Eindampfen mit rauchender Salpetersäure entsteht Nitroterephthalsäure (MÖRNER, *H.* **95**, 299). Terephthalsäure liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentabromid und Phosphoroxybromid auf 120° Terephthalsäuredibromid (STAUDINGER, CLAR, *B.* **44**, 1625), mit Acetylchlorid bei 130° Terephthalsäure-mono- und dichlorid (LIEBERMANN, KARDOS, *B.* **46**, 211). Gibt beim Erhitzen mit 2 Mol Benzolsulfamid auf 220° Terephthalsäuredinitril und das Benzolsulfonat des p-Cyan-benzamidins (s. bei Benzolsulfonsäure) (ROUILLER, *Am.* **47**, 494). — Die wäßr. Lösung der freien Säure oder ihrer Alkalisalze gibt mit Eisenchlorid eine lachsfarbene oder braune Fällung (MÖRNER, *H.* **95**, 292; vgl. WEINLAND, PASCHEN, *Z. anorg. Ch.* **92**, 113). Trennung von p-Nitro-benzoesäure durch das Magnesiumsalz: M., *H.* **95**, 283. — Magnesiumsalz. *B.* Beim Schütteln von Terephthalsäure mit Magnesiumoxyd in Wasser (M., *H.* **95**, 302). Prismen oder Tafeln (aus heißem Wasser). Ist in heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem.

Terephthalsäure-monomethylester, Terephthalmethylestersäure $C_9H_8O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 843)*. *B.* Aus dem Dimethylester durch Behandeln mit der berechneten Menge alkoh. Kalilauge (COHEN, DE PENNINGTON, *Soc.* **113**, 63). Durch Erhitzen von Terephthalaldehydsäure-methylester an der Luft (WEGSCHEIDER, SUIDA, *M.* **33**, 1015). — F: ca. 230° (C., DE P.).

Terephthalsäure-dimethylester $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$ *(S. 843)*. *B.* Neben cis-Hexahydroterephthalsäure-dimethylester bei der Hydrierung von Δ^1-Tetrahydroterephthalsäure-dimethylester in Äther in Gegenwart von Palladiumschwarz (ZELINSKY, GLINKA, *Ж.* **43**, 1089; *B.* **44**, 2310). Durch Behandeln von Terephthalsäure-dialkylestern mit Methanol und Natriummethylat (PFANNL, *M.* **31**, 313; **32**, 512). — Nadeln (aus Äther). F: 140° (COHEN, DE PENNINGTON, *Soc.* **113**, 63), 140,8° (korr.) (BOGERT, HARRIS, *Am. Soc.* **41**, 1680), 141—142° (Z., G.). Thermische Analyse der Gemische mit Trichloressigsäure (Bildung einer additionellen Verbindung, s. u.): KENDALL, BOOGE, *Am. Soc.* **38**, 1727. — Umesterung mit aliphatischen Alkoholen: PF., *M.* **31**, 308, 315; **32**, 516, 518, 519. — Verbindung mit Trichloressigsäure $C_{10}H_{10}O_4 + 4CCl_3 \cdot CO_2H$. Äußerst hygroskopische Nadeln. F: 27,9°; wird durch Wasser zersetzt (KENDALL, BOOGE, *Am. Soc.* **38**, 1727).

Terephthalsäure-monoäthylester, Terephthaläthylestersäure $C_{10}H_{10}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 844)*. *B.* Beim Behandeln des Dimethylesters mit Äthylalkohol in Gegenwart von Kaliumhydroxyd bei 40°, neben dem Diäthylester (PFANNL, *M.* **31**, 309). Beim Verseifen des Diäthylesters mit der berechneten Menge alkoh. Kalilauge (COHEN, DE PENNINGTON, *Soc.* **113**, 62). Beim Aufbewahren von Terephthalaldehydsäure-äthylester an der Luft (SIMONIS, *B.* **45**, 1589). — Blättchen (aus Benzol). F: 168—170° (C., DE P.), 171° (PF.).

Terephthalsäure-diäthylester $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_4(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ *(S. 844)*. *B.* Beim Behandeln des Dimethylesters mit Alkohol in Gegenwart von Kaliumhydroxyd (PFANNL, *M.* **31**, 308). — F: 44° (PF.). Kp_3: 142° (COHEN, DE PENNINGTON, *Soc.* **113**, 63). Absorptionsspektrum in Alkohol: BRILL, *C.* **1917** I, 168.

Terephthalsäure-monopropylester, Terephthalpropylestersäure $C_{11}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln des Dipropylesters mit der berechneten Menge alkoh. Kalilauge (COHEN, DE PENNINGTON, *Soc.* **113**, 63). — F: 127—129°.

Terephthalsäure-dipropylester $C_{14}H_{18}O_4 = C_6H_4(CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5)_2$ *(S. 844)*. *B.* Beim Behandeln des Dimethylesters oder Diäthylesters mit Propylalkohol in Gegenwart von Kaliumhydroxyd (PFANNL, *M.* **31**, 313). Aus Terephthalsäuredichlorid und Propylalkohol (COHEN, DE PENNINGTON, *Soc.* **113**, 63). — Blättchen (aus Benzol). F: 29,5° (PF.). Kp_4: 158° (C., DE PE.).

Terephthalsäure-monoisopropylester, Terephthalisopropylestersäure $C_{11}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Terephthalsäuredimethylester bei der Einw. von Isopropylalkohol in Gegenwart von Kaliumisopropylat, neben dem Diisopropylester (PFANNL,

M. **32**, 518). — Nadeln (aus heißem Benzin). F: 166°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. — Natriumsalz. Leicht löslich in Wasser.

Terephthalsäure-diisopropylester $C_{16}H_{18}O_4 = C_6H_4[CO_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$ *(S. 844)*. *B.* Aus dem Dimethylester bei der Einw. von Isopropylalkohol in Gegenwart von Kaliumisopropylat (Pfannl, *M.* **32**, 518). — F: 55°.

Terephthalsäure-monobutylester, Terephthalbutylestersäure $C_{12}H_{14}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Verseifen des Dibutylesters mit der berechneten Menge alkoh. Kalilauge (Cohen, de Pennington, *Soc.* **113**, 63). — F: 122—124°.

Terephthalsäure-dibutylester $C_{16}H_{22}O_4 = C_6H_4(CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$ *(S. 844)*. *B.* Aus dem Dimethylester bei der Einw. von Butylalkohol in Gegenwart von Kaliumbutylat (Pfannl, *M.* **32**, 516). — Nadeln. F: 16° (Pf.). Kp_4: 180° (Cohen, de Pennington, *Soc.* **113**, 63).

Terephthalsäure-monoisobutylester, Terephthalisobutylestersäure $C_{12}H_{14}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Verseifen des Diisobutylesters mit der berechneten Menge alkoh. Kalilauge (Cohen, de Pennington, *Soc.* **113**, 63). — F: 151—154°.

Terephthalsäure-diisobutylester $C_{16}H_{22}O_4 = C_6H_4[CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$ *(S. 844)*. *B.* Bei der Einw. von Isobutylalkohol auf den Dimethylester in Gegenwart von Kaliumisobutylat (Pfannl, *M.* **32**, 517). — F: 55° (Pf.). Kp_6: 180° (Cohen, de Pennington, *Soc.* **113**, 63).

Terephthalsäure-di-tert.-butylester $C_{16}H_{22}O_4 = C_6H_4[CO_2 \cdot C(CH_3)_3]_2$. *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen des Dimethylesters mit tert.-Butylalkohol in Gegenwart von Kalium-tert.-butylat (Pfannl, *M.* **32**, 519). — Prismen (aus Methanol). F: 118°. Löslich in 40 Tln. Methanol.

Terephthalsäure-mono-n-octylester $C_{16}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. *B.* Beim Verseifen des Di-n-octylesters mit der berechneten Menge alkoh. Kalilauge (Cohen, de Pennington, *Soc.* **113**, 63). — F: 82—84°.

Terephthalsäure-di-n-octylester $C_{24}H_{38}O_4 = C_6H_4(CO_2 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Terephthalsäuredichlorid und n-Octylalkohol (Cohen, de Pennington, *Soc.* **113**, 63). — Zersetzt sich beim Destillieren.

Terephthalsäure-mono-cyclohexylester $C_{14}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{11}$. *B.* Durch Verseifen des Dicyclohexylesters mit der berechneten Menge alkoh. Kalilauge (Cohen, de Pennington, *Soc.* **113**, 63). — F: 160—162°.

Terephthalsäure-dicyclohexylester $C_{20}H_{26}O_4 = C_6H_4(CO_2 \cdot C_6H_{11})_2$. *B.* Aus Terephthalsäuredichlorid und Cyclohexanol (Cohen, de Pennington, *Soc.* **113**, 63). — F: 75—80°.

Saurer Terephthalsäureester des l-Menthols, Terephthalsäure-mono-l-menthylester $C_{18}H_{24}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Durch Erhitzen von Terephthalsäure-di-l-menthylester mit der berechneten Menge alkoh. Kalilauge (Cohen, de Pennington, *Soc.* **113**, 64). — Harzartige Masse. $[\alpha]_D^{18}$: —85,1° (in Benzol; c = 2).

Terephthalsäure-methylester-l-menthylester $C_{19}H_{26}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* analog dem Äthylester-l-menthylester (Cohen, de Pennington, *Soc.* **113**, 63). — Zähe gelbliche Flüssigkeit. D_4^{20}: 1,054; D_4^{100}: 1,000. $[\alpha]_D^{20}$: —77,5°; $[\alpha]_D^{100}$: —76,5°.

Terephthalsäure-äthylester-l-menthylester $C_{20}H_{28}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Man kocht Terephthalsäure-monoäthylester mit Thionylchlorid und erhitzt das entstandene Äthylester-chlorid (F: 27°) mit l-Menthol auf 110—120° (C., de P., *Soc.* **113**, 62). — Zähe gelbliche Flüssigkeit. D_4^{20}: 1,050; D_4^{100}: 0,991. $[\alpha]_D^{20}$: —77,5°; $[\alpha]_D^{100}$: —72,6°.

Terephthalsäure-propylester-l-menthylester $C_{21}H_{30}O_4 = C_3H_5 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* analog dem Äthylester-l-menthylester (C., de P., *Soc.* **113**, 63). — Zähe gelbliche Flüssigkeit. D_4^{20}: 1,041; D_4^{100}: 0,9845. $[\alpha]_D^{20}$: —73,8°; $[\alpha]_D^{100}$: —69,7°.

Terephthalsäure-butylester-l-menthylester $C_{22}H_{32}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* analog dem Äthylester-l-menthylester (C., de P., *Soc.* **113**, 63). — Zähe gelbliche Flüssigkeit. D_4^{20}: 1,037; D_4^{100}: 0,9848. $[\alpha]_D^{20}$: —71,8°; $[\alpha]_D^{100}$: —66,9°.

Terephthalsäure-isobutylester-l-menthylester $C_{22}H_{32}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* analog dem Äthylester-l-menthylester (C., de P., *Soc.* **113**, 63). — Zähe gelbliche Flüssigkeit. D_4^{20}: 1,044; D_4^{100}: 0,988. $[\alpha]_D^{20}$: —73,9°; $[\alpha]_D^{100}$: —69,9°.

Terephthalsäure-n-octylester-l-menthylester $C_{26}H_{40}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* analog dem Äthylester-l-menthylester (C., de P., *Soc.* **113**, 63). — Zähe gelbliche Flüssigkeit. D_4^{20}: 0,999; D_4^{100}: 0,945. $[\alpha]_D^{20}$: —59,4°; $[\alpha]_D^{100}$: —56,2°.

Terephthalsäure-cyclohexylester-l-menthylester $C_{24}H_{34}O_4 = C_6H_{11} \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* analog dem Äthylester-l-menthylester (C., de P., *Soc.* **113**, 63). — Zähe gelbliche Flüssigkeit. D_4^{20}: 1,038; D_4^{100}: 1,004. $[\alpha]_D^{20}$: —68,3°; $[\alpha]_D^{100}$: —62,9°.

Terephthalsäure-di-l-menthylester $C_{28}H_{42}O_4 = C_6H_4(CO_2 \cdot C_{10}H_{19})_2$. *B.* Aus Terephthalsäuredichlorid und l-Menthol (Cohen, de Pennington, *Soc.* **113**, 63; vgl. Rupe,

A. 373, 122). — Nadeln (aus Alkohol). F: 75° (R.), 77—78° (C., DE P.). D^{100}: 0,978 (C., DE P.). Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (R.). $[\alpha]_D^{20}$: —102,6° (in Chloroform; p = 10) (R.); $[\alpha]_D^{20,5}$: —119° (in Benzol; c = 2); $[\alpha]_D^{100}$: —102,6° (unverd.) (C., DE P.).

Terephthalsäure-bis-[4-nitro-benzylester] $C_{22}H_{16}O_8N_2 = C_6H_4(CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$. *B.* Man kocht p-Nitro-benzylbromid mit terephthalsaurem Natrium in verd. Alkohol (LYONS, REID, *Am. Soc.* 39, 1740). — F: 263—263,5°. Sehr wenig löslich.

Terephthalsäure-monochlorid $C_8H_5O_3Cl = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* In geringer Menge neben dem Dichlorid beim Erhitzen von Terephthalsäure mit Acetylchlorid auf 130° (LIEBERMANN, KARDOS, *B.* 46, 212). — Nädelchen (aus Benzol). Schmilzt oberhalb 300°. Ziemlich leicht löslich in Benzol.

Terephthalsäure-dichlorid, Terephthalylchlorid $C_8H_4O_2Cl_2 = C_6H_4(COCl)_2$ *(S. 844).* *B.* Beim Erhitzen von Terephthalsäure mit Acetylchlorid auf 130° (LIEBERMANN, KARDOS, *B.* 46, 211). — Nadeln oder Blättchen (aus Ligroin). F: 83—84° (L., K.). Absorptionsspektrum in Äther: SCHEIBER, *A.* 389, 166.

Terephthalsäure-dibromid, Terephthalylbromid $C_8H_4O_2Br_2 = C_6H_4(COBr)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Terephthalsäure mit Phosphorpentabromid und Phosphoroxybromid auf 120° (STAUDINGER, CLAR, *B.* 44, 1625). — Nadeln (aus Petroläther). F: 85°. — Liefert bei der Einw. von Zink in Äther in Gegenwart von wenig Jod und Wasser Terephthalsäure und Terephthalsäurediäthylester.

Terephthalsäure-diamid, Terephthalamid $C_8H_8O_2N_2 = C_6H_4(CO \cdot NH_2)_2$ *(S. 845).* *B.* Beim Behandeln einer Lösung von Terephthalsäure-dichlorid in Äther mit Ammoniak und verd. Kalilauge (PFANNL, DAFERT, *M.* 33, 495). Beim Erwärmen von Terephthalsäuredinitril mit Wasserstoffperoxyd-Lösung und wenig Alkali auf 40° (MCMASTER, LANGRECK, *Am. Soc.* 39, 107). — Krystallisiert nach PF., D. aus Eisessig in Blättchen, aus Wasser in Nadeln. Schmilzt oberhalb 250° (McM., L.).

Terephthalsäure-diureid $C_{10}H_{10}O_4N_4 = C_6H_4(CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Terephthalylchlorid mit Harnstoff auf 160°; Reinigung durch Auskochen mit Methanol (PFANNL, DAFERT, *M.* 33, 488). — Amorph. Zersetzt sich unter 20 mm Druck von 140° an, unter gewöhnlichem Druck oberhalb 200°. Äußerst schwer löslich in Wasser, Äther, Methanol, Benzol, Ligroin, Pyridin und Chinolin; löslich in konz. Schwefelsäure. — Liefert beim Erhitzen unter 20 mm Druck bis auf 360° neben anderen Produkten Terephthalsäure-amid-nitril (?), beim Erhitzen im Chlorwasserstoffstrom bis auf 330° hauptsächlich Terephthalsäure-dinitril (PF., D., *M.* 33, 500). Gibt mit rauchender Salpetersäure bei Zimmertemperatur Terephthalsäure-bis-nitroureid. Wird durch heiße Alkalien leichter als durch Säuren verseift. Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100° entsteht Terephthalsäure.

Terephthalsäure-bis-nitroureid $C_{10}H_8O_8N_6 = C_6H_4(CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NO_2)_2$. *B.* Beim Behandeln von Terephthalsäure-diureid mit rauchender Salpetersäure bei Zimmertemperatur (PFANNL, DAFERT, *M.* 33, 490). — Krystalle. Schwer löslich in Wasser. — Verpufft beim Erhitzen. Gibt beim Erwärmen mit Wasser Terephthalsäure-diamid, Kohlendioxyd und Stickoxydul. — $Na_2C_{10}H_6O_8N_6$ + ca. 5,5 H_2O. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Wasser von 50° mit neutraler Reaktion. Ist in wasserfreiem Zustand äußerst hygroskopisch. Liefert beim Kochen mit Säuren oder Alkalien Terephthalsäure.

Terephthalsäure-bis-thioureid $C_{10}H_{10}O_2N_4S_2 = C_6H_4(CO \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Terephthalylchlorid mit Thioharnstoff (PFANNL, DAFERT, *M.* 33, 505). — Rotgelb. Reagiert sehr heftig mit rauchender Salpetersäure.

Terephthalsäure-amid-nitril (?), p-Cyan-benzamid (?) $C_8H_6ON_2 = H_2N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CN$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Terephthalsäure-diureid unter 20 mm Druck bis auf 360° (PFANNL, DAFERT, *M.* 33, 500). — Krystalle.

Terephthalsäure-dinitril, Terephthalonitril, 1.4-Dicyan-benzol $C_8H_4N_2 = C_6H_4(CN)_2$ *(S. 846).* *B.* Man erhitzt das Zinksalz der Terephthalsäure mit Bleirhodanid (VAN EPPS, REID, *Am. Soc.* 38, 2125). Beim Erhitzen von Terephthalsäure-diureid im Chlorwasserstoffstrom auf 240—330° (PFANNL, DAFERT, *M.* 33, 501). — Nadeln (aus Wasser oder Methanol). F: 222° (PF., D.). — Gibt mit Wasserstoffperoxyd-Lösung und wenig Alkali bei 40° Terephthalamid (MCMASTER, LANGRECK, *Am. Soc.* 39, 107).

Terephthalsäure-nitril-amidin, p-Cyan-benzamidin $C_8H_7N_3 = NC \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot NH_2$. *B.* Das Benzolsulfonat (s. bei Benzolsulfonsäure) entsteht neben Terephthalsäuredinitril beim Erhitzen von Terephthalsäure mit Benzolsulfamid auf 220° (ROUILLER, *Am.* 47, 494).

Terephthalsäure-diazid $C_8H_4O_2N_6 = C_6H_4(CO \cdot N_3)_2$ *(S. 847).*

S. 847, Z. 22 v. u. statt „Syst. No. 3567" lies „Bd. XIII, S. 71".

Jodterephthalsäure-dimethylester $C_{10}H_9O_4I = C_6H_3I(CO_2 \cdot CH_3)_2$ *(S. 850)*. F: 80° (KENNER, WITHAM, *Soc.* **103**, 237). — Liefert beim Erhitzen mit Kupferpulver Diphenyltetracarbonsäure-(2.5.2'.5')-tetramethylester.

Nitroterephthalsäure $C_8H_5O_6N = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$ *(S. 851)*. *B.* Beim Eindampfen von Terephthalsäure mit rauchender Salpetersäure (MÖRNER, *H.* **95**, 299). — F: 270° (korr.) (WEGSCHEIDER, FALTIS, BLACK, HUPPERT, *M.* **33**, 142 Anm. 3). Leicht löslich in Alkohol und Äther; löslich in konz. Schwefelsäure (M.). Gibt ein lachsfarbenes Eisensalz (M.). — Kaliumsalz. Sehr leicht löslich in Wasser (M.).

2-Nitro-terephthalsäure-methylester-(1), 2-Nitro-terephthal-1-methylestersäure $C_9H_7O_6N = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 852)*. F: 174—176° (COHEN, DE PENNINGTON, *Soc.* **113**, 66).

Nitroterephthalsäuredimethylester $C_{10}H_9O_6N = C_6H_3(NO_2)(CO_2 \cdot CH_3)_2$ *(S. 852)*. *B.* Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) und rauchender Schwefelsäure auf Terephthalsäure-dimethylester unter Kühlung (KAUFFMANN, WEISSEL, *A.* **393**, 10; WEGSCHEIDER, FALTIS, BLACK, HUPPERT, *M.* **33**, 142). — Krystalle (aus Alkohol). F: 76° (K., WEI.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (WEG., F., B., H.).

2-Nitro-terephthalsäure-äthylester-(1), 2-Nitro-terephthal-1-äthylestersäure $C_{10}H_9O_6N = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Verseifung des (nicht näher beschriebenen) Diäthylesters mit der berechneten Menge alkoh. Kalilauge (COHEN, DE PENNINGTON, *Soc.* **113**, 66). — Krystalle (aus Benzol). F: 146—148°.

2-Nitro-terephthalsäure-propylester-(1), 2-Nitro-terephthal-1-propylestersäure $C_{11}H_{11}O_6N = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Verseifen des Dipropylesters mit der berechneten Menge alkoh. Kalilauge (COHEN, DE PENNINGTON, *Soc.* **113**, 66). — Krystalle (aus Benzol). F: 135—137°.

2-Nitro-terephthalsäure-butylester-(1), 2-Nitro-terephthal-1-butylestersäure $C_{12}H_{13}O_6N = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Verseifen des (nicht näher beschriebenen) Dibutylesters mit der berechneten Menge alkoh. Kalilauge (C., DE P., *Soc.* **113**, 66). — Krystalle (aus Benzol). F: 132—134°.

2-Nitro-terephthalsäure-l-menthylester-(1), 2-Nitro-terephthal-1-l-menthylestersäure $C_{18}H_{23}O_6N = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Beim Verseifen des Di-l-menthylesters mit der berechneten Menge alkoh. Kalilauge (C., DE P., *Soc.* **113**, 64). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 75°.

2-Nitro-terephthalsäure-methylester-(4)-l-menthylester-(1) $C_{19}H_{25}O_6N = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Man erhitzt 2-Nitro-terephthalsäure-l-menthylester-(1) mit Thionylchlorid und kocht das Reaktionsprodukt mit Methanol (COHEN, DE PENNINGTON, *Soc.* **113**, 65). — Nadeln. F: 78—79°. D_4^{100}: 1,093. $[\alpha]_D^{100}$: —92,41° (unverd.); $[\alpha]_D^{18}$: —141,7° (in Benzol; c = 1,5).

2-Nitro-terephthalsäure-methylester-(1)-l-menthylester-(4) $C_{19}H_{25}O_6N = C_{10}H_{19} \cdot O_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man stellt aus 2-Nitro-terephthalsäure-methylester-(1) mit Thionylchlorid das Säurechlorid dar und erhitzt dieses mit l-Menthol (C., DE P., *Soc.* **113**, 66). — Krystalle (aus Benzol). F: 72—74°. D_4^{20}: 1,133 (unterkühlt); D_4^{100}: 1,096. $[\alpha]_D^{20}$: —68,31° (unterkühlt); $[\alpha]_D^{100}$: —62,19° (unverd.).

2-Nitro-terephthalsäure-äthylester-(4)-l-menthylester-(1) $C_{20}H_{27}O_6N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Man erhitzt 2-Nitro-terephthalsäure-l-menthylester-(1) mit Thionylchlorid und kocht das entstandene Säurechlorid mit Alkohol (C., DE P., *Soc.* **113**, 65). — Zähe Flüssigkeit. D_4^{20}: 1,410; D_4^{100}: 1,08. $[\alpha]_D^{20}$: —91,58° (unverd.); $[\alpha]_D^{100}$: —85,45° (unverd.); $[\alpha]_D^{18}$: —130,5° (in Benzol; c = 2).

2-Nitro-terephthalsäure-äthylester-(1)-l-menthylester-(4) $C_{20}H_{27}O_6N = C_{10}H_{19} \cdot O_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man führt 2-Nitro-terephthalsäure-äthylester-(1) mit Thionylchlorid in das Säurechlorid über und erhitzt dieses mit l-Menthol (C., DE P., *Soc.* **113**, 66). — Krystalle (aus Benzol). F: 48°. D_4^{20}: 1,127 (unterkühlt); D_4^{100}: 1,074. $[\alpha]_D^{20}$: —65,55° (unterkühlt); $[\alpha]_D^{100}$: —60,67°.

2-Nitro-terephthalsäure-propylester-(4)-l-menthylester-(1) $C_{21}H_{29}O_6N = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Man erhitzt 2-Nitro-terephthalsäure-l-menthylester-(1) mit Thionylchlorid und kocht das entstandene Säurechlorid mit Propylalkohol (C., DE P., *Soc.* **113**, 65). — Zähe Flüssigkeit. D_4^{20}: 1,110; D_4^{100}: 1,055. $[\alpha]_D^{20}$: —92,74° (unverd.); $[\alpha]_D^{100}$: —87,22° (unverd.); $[\alpha]_D^{18}$: —129,7° (in Benzol; c = 2,4).

2-Nitro-terephthalsäure-propylester-(1)-l-menthylester-(4) $C_{21}H_{29}O_6N = C_{10}H_{19} \cdot O_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man behandelt 2-Nitro-terephthalsäure-propylester-(1) mit Thionylchlorid und erhitzt das entstandene Säurechlorid mit l-Menthol (COHEN, DE PENNINGTON, *Soc.* **113**, 66). — Kp_6: 192°. D_4^{20}: 1,130; D_4^{100}: 1,060. $[\alpha]_D^{20}$: —62,25°; $[\alpha]_D^{100}$: —58,73°.

2-Nitro-terephthalsäure-butylester-(4)-l-menthylester-(1) $C_{22}H_{31}O_6N = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Man erhitzt 2-Nitro-terephthalsäure-l-menthylester-(1) mit Thionylchlorid und kocht das entstandene Säurechlorid mit Butylalkohol (C., DE P., *Soc.* **113**, 65). Zähe Flüssigkeit. D_7^{20}: 1,099; D_7^{100}: 1,040. $[\alpha]_D^{20}$: —90,51° (unverd.); $[\alpha]_D^{100}$: —84,74° (unverd.); $[\alpha]_D^{15}$: —124,7° (in Benzol; c = 2).

2-Nitro-terephthalsäure-butylester-(1)-l-menthylester-(4) $C_{22}H_{31}O_6N = C_{10}H_{19} \cdot O_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Man behandelt 2-Nitro-terephthalsäure-butylester-(1) mit Thionylchlorid und erhitzt das entstandene Säurechlorid mit l-Menthol (C., DE P., *Soc.* **113**, 66). — Kp_6: 215°. D_7^{20}: 1,136; D_7^{100}: 1,057. $[\alpha]_D^{20}$: —60,23°; $[\alpha]_D^{100}$: —57,53°.

Nitroterephthalsäure-di-l-menthylester $C_{32}H_{41}O_6N = C_6H_3(NO_2)(CO_2 \cdot C_{10}H_{19})_2$. *B.* Aus Nitroterephthalsäure-dichlorid und l-Menthol (COHEN, DE PENNINGTON, *Soc.* **113**, 64). — Nadeln (aus Alkohol). F: 88°. $[\alpha]_D^{15}$: —160,5° (in Benzol; c = 2); $[\alpha]_D^{100}$: —116,0° (unverd.).

2. Dicarbonsäuren $C_9H_8O_4$.

1. ***Phenylmalonsäure*** $C_9H_8O_4 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H)_2$ *(S. 854)*. Kinetik der CO_2-Abspaltung in wäßr. Lösungen bei 66° und 88,5°: BERNOULLI, WEGE, *Helv.* **2**, 521.

Monomethylester $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln einer äther. Lösung von Phenylketencarbonsäuremethylester mit Wasser (STAUDINGER, HIRZEL, *B.* **50**, 1030). — Krystalle (aus Methanol). F: 95°. — Zerfällt beim Erhitzen auf höhere Temperatur in Phenylessigsäuremethylester und CO_2.

Dimethylester $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Destillation von Phenyloxalessigsäure-dimethylester unter vermindertem Druck (RISING, STIEGLITZ, *Am. Soc.* **40**, 728). — Krystalle (aus niedrigsiedendem Ligroin). F: 50°. Kp_{10}: 147—159°.

Diäthylester $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ *(S. 854)*. *B.* Aus Benzoyldiazoessigsäureäthylester durch Erhitzen unter 11 mm Druck auf 250° (STAUDINGER, HIRZEL, *B.* **49**, 2526) oder durch Kochen in Xylol und Behandeln des Reaktionsproduktes mit einer sehr verd. Natriumäthylat-Lösung (SCHROETER, *B.* **49**, 2741). — Kp_{14}: 170—172° (ST., H.; vgl. a. FORSTER, MÜLLER, *Soc.* **97**, 135). — Liefert bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid Pentaphenylallylalkohol (?) (DILTHEY, LAST, *J. pr.* [2] **94**, 52).

Phenylmalonsäuredichlorid, Phenylmalonylchlorid $C_9H_6O_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot CH(COCl)_2$. *B.* Beim Behandeln von Phenylmalonsäure mit Phosphorpentachlorid (BAYER & Co., D.R.P. 249722; *C.* **1912** II, 652; *Frdl.* **11**, 928). — Kp_{15}: 122°. — Liefert mit O-Äthyl-isoharnstoff 2-Äthoxy-4.6-dioxo-5-phenyl-tetrahydropyrimidin (Syst. No. 3636).

Phenylmalonsäure-mononitril, Phenylcyanessigsäure $C_9H_7O_2N = C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$ *(S. 854)*. — $Cd(C_9H_6O_2N)_2 + 3H_2O$. Löslich in absol. Alkohol; wird durch siedendes Wasser zersetzt (HADLEY, *Am. Soc.* **34**, 924). — $Pb(OH)C_9H_6O_2N$. Pulver.

Phenylmalonsäure-äthylester-nitril, Phenylcyanessigsäure-äthylester $C_{11}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 854)*. *B.* Aus Natrium-benzylcyanid und Kohlensäurediäthylester (BODROUX, *C. r.* **151**, 1358; *Bl.* [4] **9**, 652). — Kp_{19}: 163—165°. D^{17}: 1,085. Die wäßrig-alkoholische Lösung reagiert gegen Lackmus sauer (B., *C. r.* **151**, 1359).

Phenylbrommalonsäure $C_9H_7O_4Br = C_6H_5 \cdot CBr(CO_2H)_2$. *B.* Aus Phenylmalonsäure und Brom in Eisessig (LUTZ, *Ж.* **41**, 1528; *C.* **1910** I, 907). — Krystalle (aus Benzol). F: 123°. Leicht löslich in Wasser und in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Behandeln mit methylalkoholischem Ammoniak in der Kälte Phenyltartronsäure neben geringen Mengen einer Verbindung (α-Amino-phenylmalonsäure?), die beim Erhitzen α-Amino-phenylessigsäure gibt.

Phenylbrommalonsäure-diäthylester $C_{13}H_{15}O_4Br = C_6H_5 \cdot CBr(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ *(S. 855)*. *B.* (Durch Einw. von Brom ..... *Am. Soc.* **24**, 688); vgl. FORSTER, MÜLLER, *Soc.* **97**, 135).

2.4-Dinitro-phenylmalonsäure-dimethylester $C_{11}H_{10}O_8N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$. Blättchen. F: 95° (BORSCHE, STACKMANN, MAKAROFF-SEMLJANSKI, *B.* **49**, 2227 Anm.). — Gibt in Äther. Lösung beim Einleiten von Ammoniak ein tiefrotes Ammoniumsalz.

2.4-Dinitro-phenylmalonsäure-diäthylester $C_{13}H_{14}O_8N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ *(S. 855)*. Absorptionsspektrum des Kaliumsalzes in Alkohol: HANTZSCH, HEIN, *B.* **52**, 504.

2.6-Dinitro-phenylmalonsäure-diäthylester $C_{13}H_{14}O_8N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Chlor-1.3-dinitro-benzol mit Natrium-malonester in Äther (BORSCHE, RANTSCHEFF, *A.* **379**, 180). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 54—55°.

5-Chlor-2.4-dinitro-phenylmalonsäure-diäthylester $C_{13}H_{13}O_8N_2Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei 4-stdg. Erwärmen von 4.6-Dichlor-1.3-dinitro-benzol mit Natrium-malonester in Äther auf dem Wasserbad (BORSCHE, BAHR, *A.* **402**, 91). — Nadeln (aus

Alkohol) F: 59—60° oder Blättchen (aus Alkohol) F: 63—64°. — Gibt beim Erwärmen mit Schwefelsäure 5-Chlor-2.4-dinitro-phenylessigsäure. Liefert bei langem Erwärmen mit Natriummalonester in Äther 4.6-Dinitro-phenylen-(1.3)-dimalonsäure-tetraäthylester (B., B., *A.* **402**, 100). Reagiert analog mit Natriumacetessigester (B., B., *A.* **402**, 108). Beim Kochen mit Anilin und Natriumacetat in Alkohol erhält man 4.6-Dinitro-3-anilino-phenylmalonsäurediäthylester (Syst. No. 1908) (B., B., *A.* **402**, 93).

6-Brom-5-jod-2.4-dinitro-phenylmalonsäure-diäthylester $C_{13}H_{13}O_8N_2BrI = (O_2N)_2C_6HBrI \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Brom-4.6-dijod-1.3-dinitro-benzol mit Natrium-malonester in wasserfreiem Benzol (JACKSON, BIGELOW, *Am.* **46**, 563). Bei 12-stdg. Erhitzen einer wasserfreien Benzol-Lösung von 5-Brom-2.4.6-trijod-1.3-dinitro-benzol mit einer alkoh. Lösung von Natrium-malonester (J., B., *Am.* **46**, 564). — Citronengelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 107°. Leicht löslich in Methanol, Äther, Aceton, Essigester, Chloroform, Benzol und niedrigsiedendem Ligroin, löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in hochsiedendem Ligroin.

2.4.6-Trinitro-phenylmalonsäure-diäthylester $C_{13}H_{13}O_{10}N_3 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ *(S. 856)*. Absorptionsspektrum der wäßr. Lösung des Kaliumsalzes: HANTZSCH, HEIN, *B.* **52**, 504.

Phenylazidomalonsäure $C_9H_7O_4N_3 = C_6H_5 \cdot C(N_3)(CO_2H)_2$. *B.* Beim Verseifen des Diäthylesters (s. u.) mit der berechneten Menge 20%iger Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur (FORSTER, MÜLLER, *Soc.* **97**, 134). — Nadeln (aus Benzol). F: 99°. — Wird durch konz. Schwefelsäure, 40%ige Kalilauge oder Zinnchlorür und Salzsäure in der Kälte zersetzt. Beim Erhitzen mit 20%iger Kalilauge entsteht Benzoylameisensäure.

Phenylazidomalonsäure-diäthylester $C_{13}H_{15}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot C(N_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Aufbewahren von Phenylbrommalonsäure-diäthylester mit Natriumazid in verd. Alkohol im Dunkeln (FORSTER, MÜLLER, *Soc.* **97**, 135). — Schweres Öl. Läßt sich nicht destillieren. — Wird durch konz. Schwefelsäure oder Zinnchlorür und Salzsäure leicht zersetzt.

Phenylazidomalonsäure-diamid $C_9H_9O_2N_5 = C_6H_5 \cdot C(N_3)(CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Aus Phenylazidomalonsäure-diäthylester beim Schütteln mit konz. Ammoniak (FORSTER, MÜLLER, *Soc.* **97**, 136). — Blättchen (aus Wasser). F: 189°. Löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, schwer in siedendem Benzol, unlöslich in Petroläther. — Wird durch konz. Schwefelsäure oder durch Zinnchlorür und Salzsäure in Gegenwart von Alkohol, sowie beim Erhitzen mit 20%iger Kalilauge zersetzt.

2. ***2-Carboxy-phenylessigsäure, Phenylessigsäure-o-carbonsäure, Homophthalsäure*** $C_9H_8O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 857)*. *B.* Bei der Oxydation von 1-[α-Oxy-isopropyl]-inden mit 6%iger Permanganat-Lösung bei 0° (COURTOT, *C. r.* **160**, 524; *A. ch.* [9] **4**, 125). Man kocht 3.3-Dimethyl-3.4-dihydro-isocumarin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 2619) mit Barytwasser (COURTOT, *C. r.* **160**, 524; *A. ch.* [9] **4**, 122). — Krystalle (aus Äther). F: 181° (C., *A. ch.* [9] **4**, 123). Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 25°: DIECKMANN, HARDT, *B.* **52**, 1139. Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe k_1 bei 25°: $1{,}91 \times 10^{-4}$ (aus der Leitfähigkeit berechnet) (D., H.). Dissoziationskonstante der zweiten Stufe k_2 bei 25°: $0{,}9 \times 10^{-6}$ (aus der Verteilung zwischen Wasser und Äther berechnet) (D., H., *B.* **52**, 1137). — Beim Erhitzen von Homophthalsäure mit Brom im geschlossenen Rohr auf 120° entsteht neben anderen Produkten Phthalsäureanhydrid (BAUER, ENDRES, *J. pr.* [2] **87**, 551).

Homophthalsäure-diäthylester $C_{13}H_{16}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 858)*. Die Kaliumverbindung liefert beim Erwärmen mit Benzylbromid in Äther Dibenzyl-2.α-dicarbonsäure-diäthylester (DIECKMANN, *B.* **47**, 1430). Beim Erwärmen mit Benzaldehyd und Natriumäthylat in Alkohol und Verseifen des Reaktionsproduktes erhält man Stilben-2.α-dicarbonsäure (D., *B.* **47**, 1432). — Kaliumsalz. Gelbe Krystalle. Leicht löslich in Alkohol.

3. ***4-Carboxy-phenylessigsäure, Phenylessigsäure-p-carbonsäure, Homoterephthalsäure***[1] $C_9H_8O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

2-Nitro-4-carboxy-phenylessigsäure, 3-Nitro-homoterephthalsäure $C_9H_7O_6N = HO_2C \cdot C_6H_2(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 862)*. *B.* Beim Kochen von 2-Nitro-4-cyan-phenylmalonsäure-dimethylester mit Eisessig, Wasser und konz. Schwefelsäure (BORSCHE, STACKMANN, MAKAROFF-SEMLJANSKI, *B.* **49**, 2225). — Blättchen (aus Eisessig). F: 222°. — Spaltet beim Schmelzen CO_2 ab unter Bildung von 3-Nitro-4-methyl-benzoesäure.

Dimethylester $C_{11}H_{11}O_6N = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_2(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 862)*. *B.* Beim Behandeln der vorangehenden Verbindung mit methylalkoholischer Schwefelsäure (BORSCHE, STACKMANN, MAKAROFF-SEMLJANSKI, *B.* **49**, 2226). — Blättchen (aus Methanol). F: 76,5°.

[1]) **Bezifferung der Homoterephthalsäure:** $HO_2C \cdot$  $\cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (α)

2-Nitro-4-cyan-phenylessigsäure-äthylester $C_{11}H_{10}O_4N_2 = NC \cdot C_6H_2(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine äther. Lösung von α-[2-Nitro-4-cyan-phenyl]-acetessigsäureäthylester (BORSCHE, STACKMANN, MAKAROFF-SEMLJANSKI, *B.* **49**, 2227). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 96°.

4. ***3-Methyl-benzol-dicarbonsäure-(1.2), 3-Methyl-phthalsäure*** $C_9H_8O_4 = CH_3 \cdot C_6H_2(CO_2H)_2$ *(S. 862)*. *B.* Beim Erwärmen von 2.5-Dimethyl-naphthochinon-(1.4) mit Permanganat-Lösung (WEISZGERBER, KRUBER, *B.* **52**, 351; Ges. f. Teerverwertung, D. R. P. 301079; *C.* **1917** II, 713; *Frdl.* **13**, 210). Beim Umsetzen von diazotierter 6-Amino-2-methyl-benzoesäure mit Kaliumcuprocyanid und 2-stdg. Erhitzen der Reaktionslösung (M. MAYER, *J. pr.* [2] **92**, 169); analog entsteht das Dinitril aus 6-Amino-2-methyl-benzonitril (GABRIEL, THIEME, *B.* **52**, 1083). — F: 157° (W., K.).

Dinitril, 2.3-Dicyan-toluol $C_9H_6N_2 = CH_3 \cdot C_6H_2(CN)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 143° (GABRIEL, THIEME, *B.* **52**, 1082). Ist mit Wasserdampf flüchtig. Unlöslich in Aceton und Essigester. — Beim Eintragen der Lösung in konz. Schwefelsäure in Wasser erhält man 3-Methyl-phthalimid.

5. ***2-Methyl-benzol-dicarbonsäure-(1.4), Methylterephthalsäure*** $C_9H_8O_4 = CH_3 \cdot C_6H_2(CO_2H)_2$.

2-Methyl-terephthalsäure-methylester-(1), 2-Methyl-terephthal-1-methylestersäure $C_{10}H_{10}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_2(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Methylterephthalsäure-dimethylester durch Halbverseifung (WEGSCHEIDER, Priv.-Mitt.). — F: 135—136° (W., *M.* **37**, 230). Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 25°: W. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1{,}56 \times 10^{-4}$.

2-Methyl-terephthalsäure-methylester-(4), 2-Methyl-terephthal-4-methylestersäure $C_{10}H_{10}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_2(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Methylterephthalsäure und Methanol in Gegenwart von Chlorwasserstoff (WEGSCHEIDER, Priv.-Mitt.). — F: 146—147° (W., *M.* **37**, 230). Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 25°: W. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $5{,}5 \times 10^{-4}$.

6. ***1-Methyl-benzol-dicarbonsäure-(2.4), 4-Methyl-isophthalsäure*** $C_9H_8O_4 = CH_3 \cdot C_6H_2(CO_2H)_2$.

Dinitril, 2.4-Dicyan-toluol $C_9H_6N_2 = CH_3 \cdot C_6H_2(CN)_2$. *B.* Beim Umsetzen von diazotiertem 3-Amino-4-methyl-benzonitril mit Kaliumcuprocyanid (BORSCHE, *A.* **386**, 368). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 144—145°. Ist mit Wasserdampf flüchtig.

7. ***5-Methyl-benzol-dicarbonsäure-(1.3), 5-Methyl-isophthalsäure, Uvitinsäure*** $C_9H_8O_4 = CH_3 \cdot C_6H_2(CO_2H)_2$ *(S. 864)*. F: 298° (SCHORGER, *Am. Soc.* **39**, 2676). Löslich in 312 Tln. Wasser von 95°, leicht löslich in Alkohol, löslich in Aceton, sehr wenig löslich in Chloroform und Petroläther (SCH.). — Gibt bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung neben Trimesinsäure anscheinend geringe Mengen Trimellitsäure (SCH.). — $(NH_4)_2C_9H_6O_4$. Amorphes Pulver. Leicht löslich in Wasser, löslich in Methanol und Alkohol, schwer löslich in Aceton, unlöslich in Äther (MCMASTER, *Am. Soc.* **36**, 1925).

Dimethylester $C_{11}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_2(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Man behandelt die Säure mit Phosphorpentachlorid und setzt das Reaktionsprodukt mit Methanol um (SCHORGER, *Am. Soc.* **39**, 2676). — Mikroskopische Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 98°.

3. Dicarbonsäuren $C_{10}H_{10}O_4$.

1. ***α-Phenyl-äthan-α.β-dicarbonsäure, Phenylbernsteinsäure*** $C_{10}H_{10}O_4 = HO_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende Phenylbernsteinsäure*** $C_{10}H_{10}O_4 = HO_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man spaltet inakt. Phenylbernsteinsäure mit Brucin in Alkohol und trennt die entstandenen Brucinsalze durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol, in dem sich das Brucinsalz der rechtsdrehenden Form schwerer löst (WREN, WILLIAMS, *Soc.* **109**, 574). — Körner oder Prismen (aus Wasser). F: 173—174°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Benzol, löslich in Methanol und Alkohol, leicht löslich in Aceton und heißem Wasser. $[\alpha]_D^{15.4}$: +173,4° (in Aceton; c = 1,8); $[\alpha]_D^{15.5}$: +148,3° (in Alkohol; c = 1,5); $[\alpha]_D^{15.5}$: +174,2° (in Essigester; c = 1,5). — Wird beim Erhitzen auf Schmelztemperatur fast ganz racemisiert unter Bildung des Anhydrids. Wird beim Erhitzen mit Wasser oder verd. Kalilauge auf ca. 150° teilweise racemisiert. Liefert beim Erhitzen mit Acetylchlorid rechtsdrehendes Phenylbernsteinsäureanhydrid.

Dimethylester $C_{12}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Verestern der Säure mit Methanol und konz. Schwefelsäure (WREN, WILLIAMS, *Soc.* **109**, 578). — Zähe Flüssigkeit. Erstarrt in einer Kältemischung. Kp_{16}: 161—162°. $[\alpha]_D^{15}$: +169,8° (in

CCl_4; c = 1,3); $[\alpha]_D^{12}$: +140,9° (in Alkohol; c = 1,6); Drehungsvermögen in anderen Lösungsmitteln: Wr., Wi. — Wird durch methylalkoholische Natriummethylat-Lösung racemisiert (Wren, *Soc.* **113**, 215). Racemisierung bei der Verseifung durch Alkali und Tetramethylammoniumhydroxyd unter verschiedenen Bedingungen: Wr.

Diäthylester $C_{14}H_{18}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen der Säure mit 3% Chlorwasserstoff enthaltendem Alkohol (Wren, Williams, *Soc.* **109**, 578). — Flüssigkeit. Kp_{13}: 166°; $[\alpha]_D^{12}$: +103,4° (in Aceton; c = 3,1); $[\alpha]_D^{15}$: +130,6° (in Tetrachlorkohlenstoff; c = 1,9); $[\alpha]_D^{15,5}$: +100,8° (in Alkohol; c = 2,2) (Wr., Wi.). — Wird durch alkoh. Natriumäthylat-Lösung sehr schnell racemisiert (Wr., *Soc.* **113**, 215).

b) ***Linksdrehende Phenylbernsteinsäure*** $C_{10}H_{10}O_4 = HO_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* s. S. 380 bei der rechtsdrehenden Säure. — F: 173—174° (Wren, Williams, *Soc.* **109**, 576). $[\alpha]_D^{15,5}$: —173,3° (in Aceton; c = 1,5); $[\alpha]_D^{22,5}$: —147,1° (in Methanol; c = 1,9) (Wr., Wi.). — Wird durch Natriumäthylat-Lösung und wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 70° nicht racemisiert (Wr., *Soc.* **113**, 216). Liefert beim Erwärmen mit Acetylchlorid linksdrehendes Phenylbernsteinsäureanhydrid (Wr., Wi.).

c) ***Inakt. Phenylbernsteinsäure*** $C_{10}H_{10}O_4 = HO_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 865)*. *B.* Bei der Oxydation von *a.δ*-Diphenyl-*a*-hexylen mit Permanganat-Lösung (Rupe, Bürgin, *B.* **43**, 176). Das Dinitril entsteht beim Kochen von Phenylpropiolsäureäthylester mit 2 Mol Kaliumcyanid in verd. Alkohol; durch Erwärmen des Dinitrils mit konz. Kalilauge erhält man die freie Säure (Cobb, *Am.* **45**, 604). — *Darst.* Man erwärmt ein Gemisch von 20 g *a*-Cyan-zimtsäureäthylester und 10 g Natriumcyanid in 40 cm³ 50%igem Alkohol kurze Zeit, bis der Ester in Lösung gegangen ist, setzt 200 cm³ Wasser zur Reaktionsflüssigkeit zu und säuert mit Salzsäure an; den abgeschiedenen *β*-Phenyl-*a.β*-dicyan-propionsäureäthylester wäscht man nach dem Erstarren mit kaltem Wasser und kocht ihn mit 80 cm³ Salzsäure (D: 1,19); Ausbeute 91—95% der Theorie (Organic Syntheses **8** [New York 1928], S. 88). — Phenylbernsteinsäure ist monotrop dimorph (Schaum, Schaeling, Klausing, *A.* **411**, 193). Blättchen (aus Wasser). F: 164—165° (bei langsamem Erhitzen) (R., B.), 165—166° (C.), 167° (Org. Synth.).

Dimethylester $C_{12}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 866)*. *B.* Beim Behandeln von Phenylbernsteinsäure mit Methanol und konz. Schwefelsäure (Wren, Williams, *Soc.* **109**, 578). Bei der Einw. von methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung auf den Dimethylester der rechtsdrehenden Säure (Wr., *Soc.* **113**, 215). — Prismen (aus Petroläther). F: 57,5—58,5° (Wr., Wi.). Leicht löslich in Äther und Tetrachlorkohlenstoff (Wr., Wi.).

Diäthylester $C_{14}H_{18}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Phenylbernsteinsäure mit 3% Chlorwasserstoff enthaltendem Alkohol (Wren, Williams, *Soc.* **109**, 578). Bei der Einw. von alkoh. Natriumäthylat-Lösung auf den Diäthylester der rechtsdrehenden Säure (Wr., *Soc.* **113**, 215). — Flüssigkeit. Kp_{16}: 160° (Wr., Wi.).

Dinitril $C_{10}H_8N_2 = NC \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* s. im Artikel Phenylbernsteinsäure. — Krystalle (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 68—69° (Cobb, *Am.* **45**, 604). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, in der Wärme in Tetrachlorkohlenstoff und Wasser; fast unlöslich in kaltem Wasser.

2. ***β-Phenyl-äthan-a.a-dicarbonsäure, β-Phenyl-isobernsteinsäure, Benzylmalonsäure*** $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ *(S. 868)*. *B.* Durch Reduktion von Benzoylmalonsäurediäthylester mit Zinkstaub und Eisessig und nachfolgende Verseifung mit Kalilauge (Scheiber, *A.* **369**, 146). Die Verseifung des Diäthylesters erfolgt schnell bei Anwendung von 5 Mol Kaliumhydroxyd (Darapsky, *J. pr.* [2] **96**, 301). — F: 120° (Sch.), 120,6° (Bülmann, Madsen, *A.* **402**, 337). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser zwischen 0° und 65°: Springer, Jones, *Am.* **48**, 426; in absol. Alkohol zwischen 15° und 35°: Lloyd, Wiesel, Jones, *Am. Soc.* **38**, 125. — Kinetik der CO_2-Abspaltung in wäßr. Lösung bei 99,5°: Bernoulli, Wege, *Helv.* **2**, 522. Liefert bei der Einw. von Natriumnitrit in Wasser *a*-Oximino-*β*-phenyl-propionsäure (Kletz, Lapworth, *Soc.* **107**, 1264).

Diäthylester $C_{14}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ *(S. 869)*. *Darst.* Bei Anwendung von 11,5 g Natrium in 150 cm³ absol. Alkohol, 160 g Malonsäurediäthylester und 63,2 g Benzylchlorid läßt sich die Ausbeute auf 85% der Theorie steigern (Leuchs, *B.* **44**, 1509). — Elektrische Doppelbrechung: Leiser, *Abh. Disch. Bunsen-Ges.* No. 4 [1910], S. 52.

Benzylmalonsäure-bis-[4-nitro-benzylester] $C_{24}H_{20}O_8N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$. *B.* Beim Kochen von benzylmalonsaurem Natrium mit p-Nitro-benzyljodid in 63%igem Alkohol (Lyman, Reid, *Am. Soc.* **39**, 707). — Krystalle (aus 63%igem Alkohol). F: 119,5°.

Benzylmalonsäure-dichlorid, Benzylmalonylchlorid $C_{10}H_8O_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(COCl)_2$. *B.* Beim Behandeln von Benzylmalonsäure mit Phosphorpentachlorid (Bayer & Co., D. R. P. 249722; *C.* **1912** II, 652; *Frdl.* **11**, 928). — Kp_{12}: 141°. — Liefert mit O-Äthyl-isoharnstoff 2-Äthoxy-4.6-dioxo-5-benzyl-tetrahydropyrimidin (Syst. No. 3636).

Benzylmalonsäure-mononitril, β-Phenyl-α-cyan-propionsäure, Benzylcyanessigsäure $C_{10}H_9O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$ *(S. 869)*. $Cu(C_{10}H_8O_2N)_2 + 5H_2O$. Tiefblauer Niederschlag. Verliert das Krystallwasser bei 65° oder im Vakuum über Schwefelsäure; F: 105—115° (Zers.) (Hessler, *Am. Soc.* **38**, 914). — $Ca(C_{10}H_8O_2N)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Verliert das Krystallwasser im Vakuum über Schwefelsäure. Löslich in Wasser und Alkohol in der Wärme (H.). — $Ba(C_{10}H_8O_2N)_2 + 6H_2O$. Nadeln. Löslich in Alkohol und Wasser in der Wärme (H.). — $Pb(C_{10}H_8O_2N)_2 + 3H_2O$. Krystalle. Verliert das Krystallwasser im Vakuum über Schwefelsäure. Löslich in der Wärme in Wasser, Methanol und Alkohol (H.).

Benzylmalonsäure-chlorid-nitril, β-Phenyl-α-cyan-propionsäurechlorid, Benzylcyanessigsäurechlorid $C_{10}H_8ONCl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot COCl$. *B.* Beim Behandeln von Benzylcyanessigsäure mit Phosphorpentachlorid (Hessler, *Am. Soc.* **38**, 915). — Flüssigkeit.

Benzylmalonsäure-dihydrazid $C_{10}H_{14}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot NH \cdot NH_2)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Benzylmalonsäurediäthylester mit Hydrazinhydrat in Alkohol (Curtius, *J. pr.* [2] **94**, 323). — Nadeln (aus Wasser). F: 164°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. — Liefert beim Erwärmen mit einer alkoh. Jodlösung oder beim Erhitzen oder längerem Aufbewahren des Hydrochlorids 3.5-Dioxo-4-benzyl-pyrazolidin. Beim Behandeln mit salpetriger Säure erhält man das Diazid (s. u.) und 3.5-Dioxo-4-benzyl-pyrazolidin. — $C_{10}H_{14}O_2N_4 + 2HCl$. Krystalle. F: 135°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Äther.

Benzylmalonsäure-bis-benzalhydrazid $C_{24}H_{22}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot NH \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Schütteln von Benzylmalonsäuredihydrazid mit Benzaldehyd in Wasser (Curtius, *J. pr.* [2] **94**, 324). — Nadeln (aus 50%iger Essigsäure). F: 220°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther.

Benzylmalonsäure-diazid $C_{10}H_8O_2N_6 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot N_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von Benzylmalonsäuredihydrazid mit Natriumnitrit und überschüssiger Schwefelsäure (Curtius, *J. pr.* [2] **94**, 327). — Gelbes Öl. Verpufft beim Erhitzen. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Erhitzen mit absol. Alkohol [β-Phenyl-äthyliden]-diurethan (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 156).

α-Brom-β-phenyl-isobernsteinsäure, Benzylbrommalonsäure $C_{10}H_9O_4Br = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CBr(CO_2H)_2$ *(S. 870)*. Benzylbrommalonsäure wird in schwefelsaurer Lösung durch Kaliumjodid (Biilmann, *R.* **37**, 250) oder in neutraler Lösung durch NaSH (Bii., Madsen, *A.* **402**, 337) zu Benzylmalonsäure reduziert. Kinetik der Reaktion mit verd. Natronlauge bei 25,2°: Ma., *Ph. Ch.* **86**, 543. Gibt beim Behandeln mit methylalkoholischem Ammoniak bei Zimmertemperatur α-Amino-β-phenyl-isobernsteinsäure und geringe Mengen Zimtsäure und Benzyltartronsäure (Lutz, *K.* **41**, 1524; *C.* **1910** I, 907). Setzt man 1 Mol Benzylbrommalonsäure mit 2 Mol Kaliumxanthogenat in alkal. Lösung um und säuert das Reaktionsgemisch sofort an, so erhält man Benzylmalonsäure und Dixanthogen; säuert man nach längerem Aufbewahren an, so erhält man hauptsächlich Äthylxanthogen-benzylmalonsäure, die sehr leicht in α-Äthylxanthogen-hydrozimtsäure übergeht, und nur geringe Mengen Dixanthogen (Bii., Ma., *A.* **402**, 333, 336); Geschwindigkeit der Reaktion mit Kaliumxanthogenat bei ca. 25°: Bii., Ma., *A.* **402**, 334.

3. ***α-Phenyl-äthan-α.α-dicarbonsäure, α-Phenyl-isobernsteinsäure, Methyl-phenyl-malonsäure*** $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$ *(S. 872)*. *B.* Der Diäthylester entsteht in besserer Ausbeute bei Einw. von Methyljodid auf die Natriumverbindung des Phenylmalonsäure-diäthylesters in absol. Äther; man verseift den Ester am besten mit alkoh. Natronlauge in der Kälte (Staudinger, Ružička, *A.* **380**, 288).

Dichlorid $C_{10}H_8O_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(COCl)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Methyl-phenylmalonsäure mit Phosphorpentachlorid in absol. Äther auf dem Wasserbad (Staudinger, Ružička, *A.* **380**, 288). — Gelbes Öl. Kp_{12}: 114—115° (teilweise Zers.).

Methyl-[2.4.6-trinitro-phenyl]-malonsäure-diäthylester $C_{14}H_{15}O_{10}N_3 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von Pikrylchlorid auf Natrium-methylmalonsäure-diäthylester (Jackson, Whitmore, *Am. Soc.* **37**, 1932). — Strohfarbene Nadeln. F: 78—79°. Explodiert beim Erhitzen auf höhere Temperatur.

4. ***β-[2-Carboxy-phenyl]-propionsäure, Hydrozimtsäure-o-carbonsäure*** $C_{10}H_{10}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 872)*. *B.* Entsteht aus reinem 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin bei der Oxydation mit Permanganat nur in Spuren (v. Braun, Deutsch, *B.* **45**, 1271). Bei der Oxydation von 1.2-Dihydro-naphthalin mit wäßr. Permanganat-Lösung

bei 7—10° (STRAUS, LEMMEL, *B.* **46**, 239). Beim Kochen von 2-Cyan-benzylmalonsäure-diäthylester mit verd. Schwefelsäure (MITCHELL, THORPE, *Soc.* **97**, 2271). — F: 166° (M., TH.), 166—167° (ST., L.).

β-[2-Cyan-phenyl]-propionsäure-äthylester, 2-Cyan-hydrozimtsäure-äthylester $C_{12}H_{13}O_2N = NC \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 873)* ist als 1-Imino-hydrinden-carbonsäure-(2)-äthylester (Syst. No. 1296) erkannt worden (MITCHELL, THORPE, *Soc.* **97**, 2262).

5. ***2-Methyl-phenylmalonsäure*** $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CO_2H)_2$.

4.6-Dinitro-2-methyl-phenylmalonsäure-diäthylester $C_{14}H_{16}O_8N_2 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Chlor-3.5-dinitro-toluol mit Natriummalonester in trocknem Äther (BORSCHE, FIEDLER, *B.* **46**, 2130). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 87—88°. — Liefert beim Kochen mit Essigsäure und Schwefelsäure 4.6-Dinitro-2-methyl-phenylessigsäure.

6. ***3-Methyl-phenylmalonsäure*** $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CO_2H)_2$.

4.6-Dinitro-3-methyl-phenylmalonsäure-diäthylester $C_{14}H_{16}O_8N_2 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 5-Chlor-2.4-dinitro-toluol mit Natriummalonester in trocknem Äther (BORSCHE, FIEDLER, *B.* **46**, 2125). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 62°. Leicht löslich in heißem Alkohol. — Liefert beim Kochen mit Essigsäure und Schwefelsäure 4.6-Dinitro-3-methyl-phenylessigsäure.

7. ***4-Methyl-phenylmalonsäure*** $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CO_2H)_2$.

2.6-Dinitro-4-methyl-phenylmalonsäure-diäthylester $C_{14}H_{16}O_8N_2 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Chlor-3.5-dinitro-toluol mit Natriummalonester in trocknem Äther (BORSCHE, FIEDLER, *B.* **46**, 2121). — Krystalle (aus Alkohol). F: 90°. — Liefert beim Kochen mit Essigsäure und Schwefelsäure 2.6-Dinitro-4-methyl-phenylessigsäure.

8. ***o-Phenylendiessigsäure*** $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_4(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ *(S. 874)*. *B.* Entsteht quantitativ bei 5-stdg. Erhitzen des Dinitrils mit konz. Salzsäure im Rohr auf 110° (v. BRAUN, KRUBER, DANZIGER, *B.* **49**, 2647).

Diäthylester $C_{14}H_{18}O_4 = C_6H_4(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Öl. Kp_{15}: 188° (v. BRAUN, KRUBER, DANZIGER, *B.* **49**, 2648).

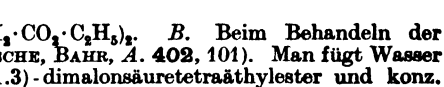
Dinitril, o-Xylylendicyanid $C_{10}H_8N_2 = C_6H_4(CH_2 \cdot CN)_2$ *(S. 874)*. Gibt mit Oxalsäurediäthylester und Natrium in Methanol bezw. Natriumäthylat in Benzol + Äther 2.3-Dioxy-1.4-dicyan-naphthalin (HINSBERG, *B.* **43**, 1361; WISLICENUS, PENNDORF, *B.* **43**, 1838). Bei der analogen Reaktion mit Benzil erhält man 2.3-Diphenyl-naphthalin-dicarbonsäure-(1.4)-amidnitril, mit Phenanthrenchinon 1.2;3.4-Dibenzo-anthracen-dicarbonsäure-(9.10)-amidnitril (HI., *B.* **43**, 1362).

9. ***m-Phenylendiessigsäure*** $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_4(CH_2 \cdot CO_2H)_2$.

4.6-Dinitro-m-phenylendiessigsäure $C_{10}H_8O_8N_2 = (O_2N)_2C_6H_2(CH_2 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Beim Kochen von 4.6-Dinitro-phenylen-(1.3)-dimalonsäuretetraäthylester mit Eisessig und Schwefelsäure (BORSCHE, BAHR, *A.* **402**, 101). — Bräunliche Nadeln (aus Wasser). F: 185—186° (Zers.).

Dimethylester $C_{12}H_{12}O_8N_2 = (O_2N)_2C_6H_2(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit Methanol und Schwefelsäure (BORSCHE, BAHR, *A.* **402**, 101). — Bräunliche Nadeln (aus Methanol). F: 95—96°.

Diäthylester $C_{14}H_{16}O_8N_2 = (O_2N)_2C_6H_2(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln der freien Säure mit Alkohol und Schwefelsäure (BORSCHE, BAHR, *A.* **402**, 101). Man fügt Wasser zu einem Gemisch von 4.6-Dinitro-phenylen-(1.3)-dimalonsäuretetraäthylester und konz. Schwefelsäure und erwärmt schwach (Bo., BAHR, *A.* **402**, 102). Man sättigt die äther. Lösung von 4.6-Dinitro-phenylen-(1.3)-bis-[α-acetessigsäureäthylester] mit Ammoniak (Bo., BAHR, *A.* **402**, 107). — F: 82—83°. — Liefert bei aufeinanderfolgender Behandlung der alkoh. Lösung mit Isoamylnitrit und Natriumäthylat eine Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4645). Gibt bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid und Natriumacetat in verd. Alkohol bei 0° 4.6-Dinitro-phenylen-(1.3)-bis-[glyoxylsäure-äthylester-phenylhydrazon]. Beim Erwärmen mit Salicylaldehyd und wenig Piperidin auf dem Wasserbad erhält man 4.6-Dinitro-1.3-dicumarinyl-(3)-benzol (Syst. No. 2774).



10. ***p-Phenylendiessigsäure*** $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_4(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ *(S. 875)*. Liefert beim Erhitzen mit o-Nitro-benzaldehyd und Acetanhydrid auf 140—175° *α*-[2-Nitro-benzal]-p-phenylendiessigsäure und *α.α'*-Bis-[2-nitro-benzal]-p-phenylendiessigsäure (WEITZENBÖCK, KLINGLER, *M.* **39**, 318).

Dinitril, p-Xylylendicyanid $C_{10}H_8N_2 = C_6H_4(CH_2 \cdot CN)_2$ *(S. 875)*. Die Benzol-Lösung gibt mit Oxalsäurediäthylester und Natriumäthylat in Äther [4-Cyanmethyl-phenyl]-cyanbrenztraubensäureäthylester (Wislicenus, Penndorf, *B.* **43**, 1839).

11. ***1.4-Dimethyl-benzol-dicarbonsäure-(2.3), 3.6-Dimethyl-phthalsäure*** $C_{10}H_{10}O_4 = (CH_3)_2C_6H_2(CO_2H)_2$ *(S. 876)*. *B.* Das Anhydrid (Syst. No. 2479) entsteht beim Erhitzen von 2.5-Dimethyl-6-diäthylacetyl-benzoesäure mit Salpetersäure (D: 1,4); man erhitzt es kurze Zeit mit 10%iger Natronlauge zum schwachen Sieden (Freund, Fleischer, *A.* **411**, 23). — Zum Schmelzpunkt vgl. Fr., Fl. Sehr wenig löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, Chloroform und Essigester. Geht beim Umkrystallisieren in das Anhydrid über.

12. ***3.5-Dimethyl-benzol-dicarbonsäure-(1.2), 3.5-Dimethyl-phthalsäure*** $C_{10}H_{10}O_4 = (CH_3)_2C_6H_2(CO_2H)_2$ *(S. 876)*. *B.* Beim Erhitzen von 2 g 3.5-Dimethyl-2-diäthylacetyl-benzol-carbonsäure-(1) mit 2 cm³ rauchender Salpetersäure und 1 cm³ Wasser im Rohr auf 140° (Freund, Fleischer, *A.* **411**, 33). Neben dem Anhydrid (Syst. No. 2479) beim Erhitzen der Eisessig-Lösung der gleichen Säure mit Salpetersäure (D: 1,4) auf dem Wasserbad (Fr., Fl., *A.* **411**, 31). — Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 181° unter Abspaltung von Wasser. Schwer löslich in Chloroform, leicht in Alkohol.

13. ***1.3-Dimethyl-benzol-dicarbonsäure-(2.5), 2.6-Dimethyl-terephthalsäure*** $C_{10}H_{10}O_4 = (CH_3)_2C_6H_2(CO_2H)_2$ *(S. 876)*. *B.* Eine Säure vom Schmelzpunkt 290° bis 293°, in der vielleicht 2.6-Dimethyl-terephthalsäure vorliegt, entsteht beim Kochen der bei 170—180° siedenden Anteile des „rektifizierten Bernsteinöls" mit verd. Salpetersäure (Károly, *B.* **47**, 1022). — $Ag_2C_{10}H_8O_4$. Krystalle. — $PbC_{10}H_8O_4$. Krystalle.

14. ***2.5-Dimethyl-benzol-dicarbonsäure-(1.4), 2.5-Dimethyl-terephthalsäure*** $C_{10}H_{10}O_4 = (CH_3)_2C_6H_2(CO_2H)_2$ *(S. 877)*. *B.* Wurde einmal in geringer Menge neben Pyromellitsäure beim Erhitzen von 1.4-Dimethyl-5-äthyl-2-acetyl-benzol mit starker Salpetersäure im Rohr auf 140—150° erhalten (Freund, Fleischer, *A.* **414**, 42). — Prismen (aus absol. Alkohol). Sublimiert bei 340—350°.

4. Dicarbonsäuren $C_{11}H_{12}O_4$.

1. ***γ-Phenyl-propan-α.β-dicarbonsäure, γ-Phenyl-brenzweinsäure, Benzylbernsteinsäure*** $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 877)*. *B.* Bei der Oxydation von β-Benzyl-γ-benzal-buttersäure mit sodaalkalischer Permanganat-Lösung (Reynolds, *Am.* **46**, 209).

2. ***γ-Phenyl-propan-α.α-dicarbonsäure, [β-Phenäthyl]-malonsäure*** $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$.

Dimethylester $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Natrium-malonsäuredimethylester und [β-Brom-äthyl]-benzol in Alkohol oder Benzol (Schroeter, Lichtenstadt, Irineu, *B.* **51**, 1599). — Kp_{17}: 177—180°.

Diäthylester $C_{15}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ *(S. 878)*. Kp_{10}: 179°; Kp_{15}: 185° (Rupe, *A.* **395**, 114); Kp_{17}: 182—187° (Schroeter, Lichtenstadt, Irineu, *B.* **51**, 1599).

3. ***α-Phenyl-propan-α.α-dicarbonsäure, Äthyl-phenyl-malonsäure*** $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)(CO_2H)_2$. *B.* Durch Umsetzung von Natrium-phenylmalonsäurediäthylester mit Äthyljodid und anschließende Verseifung (Bayer & Co., D.R.P. 247952, 249722; *C.* **1912** II, 212, 652; *Frdl.* **11**, 926, 928). — Krystalle. F: 155°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Dimethylester $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Natrium-phenylmalonsäure-dimethylester und Äthyljodid (Rising, Stieglitz, *Am. Soc.* **40**, 729). — Krystalle (aus niedrigsiedendem Ligroin). F: 37°. — Liefert beim Erhitzen mit Harnstoff und methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung 5-Äthyl-5-phenyl-barbitursäure.

Diäthylester $C_{15}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. den Artikel Äthyl-phenyl-malonsäure. — Kp_{12}: 166° (Bayer & Co., D.R.P. 247952; *C.* **1912** II, 212; *Frdl.* **11**, 926). — Gibt beim Kochen mit Harnstoff in alkoh. Natriumäthylat-Lösung 5-Äthyl-5-phenyl-barbitursäure.

Dichlorid $C_{11}H_{10}O_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)(COCl)_2$. *B.* Beim Behandeln von Äthyl-phenyl-malonsäure mit Phosphorpentachlorid (Bayer & Co., D.R.P. 249722; *C.* **1912** II, 652; *Frdl.* **11**, 928). — Flüssigkeit. Wurde nicht rein dargestellt. — Liefert mit O-Methyl-isoharnstoff 2-Methoxy-4.6-dioxo-5-äthyl-5-phenyl-tetrahydropyrimidin (Syst. No. 3636).

Diamid $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)(CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Äthyl-phenyl-cyanessigsäureamid mit konz. Schwefelsäure auf 125° (Chem. Fabr. v. Heyden,

D.R.P. 310426; *C.* **1919 II**, 262; *Frdl.* **13**, 802). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 124° (Zers.). — Liefert mit Alkalihypochlorit zunächst Äthyl-phenyl-malonsäure-amid-chloramid; bei längerem Aufbewahren mit Hypochlorit oder Hypobromit entsteht 5-Äthyl-5-phenyl-hydantoin.

Äthyl-phenyl-malonsäure-amid-chloramid $C_{11}H_{13}O_2N_2Cl = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)(CO \cdot NH_2) \cdot CO \cdot NHCl$. *B.* Aus Äthyl-phenyl-malonsäurediamid durch Behandeln mit Natriumhypochlorit und sofortiges Ansäuern (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 310426; *C.* **1919 II**, 262; *Frdl.* **13**, 802). — Nadeln (aus Alkohol). F: 152°.

Amid-nitril, Äthyl-phenyl-cyanessigsäureamid $C_{11}H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)(CO \cdot NH_2) \cdot CN$. *B.* Man behandelt die Natriumverbindung des Phenyl-cyanessigsäureamids in Alkohol mit Äthyljodid (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D.R.P. 309508; *C.* **1919 II**, 262; *Frdl.* **13**, 801). — Krystalle (aus Alkohol). F: 116°. — Liefert bei der Einw. von Natriumhypobromit-Lösung 5-Äthyl-5-phenyl-hydantoin.

4. ***β-Phenyl-propan-α.α-dicarbonsäure, [α-Phenäthyl]-malonsäure*** $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(CH_2) \cdot CH(CO_2H)_2$.

γ-Nitro-β-phenyl-propan-α.α-dicarbonsäure-dimethylester $C_{13}H_{15}O_6N = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot NO_2) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Schütteln von Natrium-malonsäuredimethylester mit ω-Nitro-styrol in Methanol (KOHLER, ENGELBRECHT, *Am. Soc.* **41**, 766). Beim Umsetzen von Benzalmalonsäure-dimethylester mit dem Natriumsalz des Nitromethans in Methanol (K., E.). — Prismen (aus Methanol). F: 63°. Löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Liefert mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff α-Brom-γ-nitro-β-phenyl-propan-α.α-dicarbonsäuredimethylester. Beim Kochen mit Salzsäure entsteht Phenylbernsteinsäure.

α-Brom-γ-nitro-β-phenyl-propan-α.α-dicarbonsäure-dimethylester $C_{13}H_{14}O_6NBr = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot NO_2) \cdot CBr(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus γ-Nitro-β-phenyl-propan-α.α-dicarbonsäuredimethylester und Brom in Tetrachlorkohlenstoff (KOHLER, ENGELBRECHT, *Am. Soc.* **41**, 767). — Nadeln (aus Methanol). F: 158°.

5. ***α-Phenyl-propan-β.β-dicarbonsäure, Methyl-benzyl-malonsäure*** $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$.

Dihydrazid $C_{11}H_{16}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO \cdot NH \cdot NH_2)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Methyl-benzyl-malonsäurediäthylester mit Hydrazinhydrat in Alkohol auf 120° (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 309). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 260°. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

6. ***β-[4-Carboxy-phenyl]-buttersäure, β-Methyl-hydrozimtsäure-p-carbonsäure*** $C_{11}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Rechtsdrehende Form. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. RUPE, WIEDERKEHR, *Helv.* **7**, 656, 666. — *B.* Bei der Oxydation von Curcumasäure (S. 217) mit Permanganat in alkal. Lösung in der Kälte (RUPE, STEINBACH, *B.* **43**, 3469; R., W., *Helv.* **7**, 665) oder mit Chromsäure in Eisessig (R., ST.). — Nadeln (aus Wasser). F: 227—229° (R., W.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser, schwer in Petroläther (R., ST.). $[\alpha]_D^{20}$: +35,3° (in Alkohol; p = 5); Rotationsdispersion: R., W.

7. ***β-m-Tolyl-isobernsteinsäure, [3-Methyl-benzyl]-malonsäure, m-Xylyl-malonsäure*** $C_{11}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$.

Diäthylester $C_{15}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ *(S. 883)*. Kp_{16}: 178—180° (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 331).

m-Xylyl-malonsäure-dihydrazid $C_{11}H_{16}O_2N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot NH \cdot NH_2)_2$. *B.* Beim Kochen des Diäthylesters mit Hydrazinhydrat (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 332). — Nadeln (aus Alkohol). F: 174°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Eisessig und Aceton, schwer in kaltem Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther und Benzol. — Liefert beim Erwärmen mit Jod in Alkohol 3.5-Dioxo-4-[3-methyl-benzyl]-pyrazolidin. — $C_{11}H_{16}O_2N_4 + 2HCl$. Hygroskopische Blätter. F: 135—136° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, unlöslich in Äther.

m-Xylyl-malonsäure-bis-isopropylidenhydrazid $C_{17}H_{24}O_2N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH[CO \cdot NH \cdot N{:}C(CH_3)_2]_2$. *B.* Beim Kochen von m-Xylyl-malonsäuredihydrazid mit Aceton (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 333). — Nadeln (aus Alkohol). F: 182°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Äther und Benzol.

m-Xylyl-malonsäure-bis-benzalhydrazid $C_{25}H_{24}O_2N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot NH \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Schütteln des Dihydrazids mit Benzaldehyd in Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 333). — Nadeln (aus Alkohol). F: 219°. Löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Benzol, unlöslich in Äther.

m-Xylyl-malonsäure-bis-[2-oxy-benzalhydrazid] $C_{25}H_{24}O_6N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH)_2$. *B.* Beim Schütteln des Dihydrazids mit Salicylaldehyd in Wasser (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 333). — Krystalle (aus Alkohol). F: 185—186°. Schwer löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in siedendem Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

m-Xylyl-malonsäure-bis-[diphenylmethylen-hydrazid] $C_{37}H_{32}O_2N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH[CO \cdot NH \cdot N:C(C_6H_5)_2]_2$. *B.* Beim Erhitzen des Dihydrazids mit Benzophenon auf 120—160° (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 334). — Krystalle (aus Alkohol). F: 164°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Wasser.

m-Xylyl-malonsäure-diazid $C_{11}H_{10}O_2N_6 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot N_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von m-Xylyl-malonsäuredihydrazid mit Natriumnitrit und Salzsäure (CURTIUS, *J. pr.* [2] **94**, 335). — Leicht zersetzliches Öl. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Verpufft beim Erhitzen.

8. ***m-Phenylen-essigsäure-β-propionsäure*** $C_{11}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von β-[3-Cyanmethyl-phenyl]-isobernsteinsäurediäthylester mit Natronlauge und Erhitzen der Lösung der entstandenen Säure erhält man m-Phenylen-essigsäurenitril-β-propionsäure; man verseift durch Kochen mit verd. Schwefelsäure (GOUGH, THORPE, *Soc.* **115**, 1164). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 132°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Wasser. — Kaliumsalz. Platten (aus Wasser). — Calciumsalz. Unlöslich in Wasser.

m-Phenylen-essigsäurenitril-β-propionsäure $C_{11}H_{11}O_2N = NC \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* s. den vorangehenden Artikel. — Platten (aus sehr verd. Salzsäure). F: 148° (GOUGH, THORPE, *Soc.* **115**, 1164).

9. ***2-Isopropyl-benzol-dicarbonsäure-(1.5), 4-Isopropyl-isophthalsäure*** $C_{11}H_{12}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$ *(S. 884)*. *B.* Man behandelt diazotierte 3-Amino-4-isopropyl-benzoesäure mit Kaliumcuprocyanid und verseift das Reaktionsprodukt entweder durch mehrtägiges Kochen mit alkoh. Kalilauge direkt zur Säure oder besser durch Kochen mit wäßr. Natronlauge zunächst zu 4-Isopropyl-isophthalsäure-amid-(3); die Säure erhält man durch Zufügen von Natriumnitrit-Lösung zu der Lösung des Monoamids in konz. Schwefelsäure (BARGELLINI, *G.* **40** II, 34). — Krystalle (aus Wasser). F: 236°. Leicht löslich in Alkohol und siedendem Wasser.

4-Isopropyl-isophthalsäure-amid-(3) $C_{11}H_{13}O_3N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* s. den vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Alkohol). F: 265° (BARGELLINI, *G.* **40** II, 34). Schwer löslich in Benzol und Chloroform, leichter in Essigester. Löslich in Sodalösung.

5. Dicarbonsäuren $C_{12}H_{14}O_4$.

1. ***δ-Phenyl-butan-α.α-dicarbonsäure, [γ-Phenyl-propyl]-malonsäure*** $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht beim Umsetzen von Natrium-malonester in Alkohol mit [γ-Brom-propyl]-benzol (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **45**, 386) oder [γ-Jod-propyl]-benzol (PRZEWALSKI, *Ж.* **49**, 570; *C.* **1923** III, 664); man verseift den Diäthylester durch Erwärmen mit wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Kalilauge (v. BR., KR.; PRZ.). Man hydriert cinnamalmalonsaures Kalium oder Natrium in Wasser in Gegenwart von kolloidalem Palladium (BORSCHE, *B.* **45**, 622; PAAL, *B.* **45**, 2223). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin oder Petroläther), Blättchen (aus Benzol). F: 94° (v. BR., KR.), 97—98° (PRZ.), 98° (BO.). — Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin (v. BR., KR.). — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (BO.; PRZ.) oder besser beim Erhitzen unter vermindertem Druck auf ca. 200° (v. BR., DEUTSCH, *B.* **45**, 2178; vgl. v. BR., KR.) δ-Phenyl-n-valeriansäure.

Dimethylester $C_{14}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Hydrieren von Cinnamalmalonsäuredimethylester in Methanol in Gegenwart von kolloidalem Palladium (BORSCHE, *B.* **45**, 622). — Kp_{10}: 183—184°.

Diäthylester $C_{16}H_{22}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. o. bei der Säure. — Öl. Kp_{13}: 189—194° (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **45**, 386); Kp_{11}: 187° (PRZEWALSKI, *Ж.* **49**, 570; *C.* **1923** III, 664).

Äthylester-nitril, [γ-Phenyl-propyl]-cyanessigsäureäthylester $C_{14}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Hydrieren von Cinnamalcyanessigsäureäthylester in Alkohol in Gegenwart von kolloidalem Palladium (BORSCHE, *B.* **45**, 623). — Öl. Kp_{11}: 192—193°.

α-Brom-δ-phenyl-butan-α.α-dicarbonsäure, [γ-Phenyl-propyl]-brommalonsäure $C_{13}H_{13}O_4Br = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CBr(CO_2H)_2$. *B.* Aus [γ-Phenyl-propyl]-malonsäure und Brom in Äther im Sonnenlicht (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **45**, 388). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 135—136°.

2. ***a-Phenyl-butan-β.β-dicarbonsäure, Äthyl-benzyl-malonsäure*** $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)(CO_2H)_2$.

Diäthylester $C_{16}H_{22}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ *(S. 886)*. Kp_{12}: 189° (JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 82). D_4^{20}: 1,0531; D_4^{50}: 1,0322; D_4^{75}: 1,0098. Oberflächenspannung zwischen —20,2° (ca. 68,8 dyn/cm) und +206,5° (19,7 dyn/cm): J.

3. ***β-Methyl-γ-phenyl-propan-a.a-dicarbonsäure, [β-Phenyl-isopropyl]-malonsäure*** $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO_2H)_2$.

Diäthylester $C_{16}H_{22}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von [β-Brom-isopropyl]-benzol mit Natrium-malonsäurediäthylester in Alkohol (SCHROETER, LICHTENSTADT, IRINEU, *B.* **51**, 1602). — Kp_{14}: 182—183°. $D^{16,4}$: 1,0673.

4. ***δ-Phenyl-butan-β.β-dicarbonsäure, Methyl-[β-phenäthyl]-malonsäure*** $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Den Diäthylester erhält man beim Behandeln der Natriumverbindung des [β-Phenäthyl]-malonsäurediäthylesters mit Methyljodid in Benzol (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **47**, 263; SCHROETER, LICHTENSTADT, IRINEU, *B.* **51**, 1599); analog entsteht der Dimethylester (SCH., L., I.). Man verseift die Ester mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (v. BR., K.) oder 30%iger Natronlauge (SCH., L., I.). — Krystalle (aus Benzol). Schmilzt bei 150° (SCH., L., I.), 160° (v. BR., K.) unter Abspaltung von CO_2 und Bildung von α-Methyl-γ-phenyl-buttersäure (v. BR., K.; SCH., L., I.).

Dimethylester $C_{14}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* s. o. bei der Säure. — Kp_{18}: 178—180° (SCHROETER, LICHTENSTADT, IRINEU, *B.* **51**, 1599).

Diäthylester $C_{16}H_{22}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. o. bei der Säure. — Kp_{12}: 182—184° (SCHROETER, LICHTENSTADT, IRINEU, *B.* **51**, 1599); Kp_{20}: 192° (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **47**, 263).

5. ***β-Phenyl-butan-a.a-dicarbonsäure, [a-Phenyl-propyl]-malonsäure*** $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht beim Umsetzen von Benzalmalonsäure-diäthylester mit Äthylmagnesiumbromid in Äther; man verseift ihn durch Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (REYNOLDS, *Am.* **44**, 315). — Platten mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 74°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton. — Gibt beim Erhitzen auf 150° β-Phenyl-n-valeriansäure.

Diäthylester $C_{16}H_{22}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. den vorangehenden Artikel. — Flüssigkeit. Kp_{22}: 187—188° (REYNOLDS, *Am.* **44**, 315).

6. ***1-Methyl-4-isopropyl-benzol-dicarbonsäure-(2.3), 3-Methyl-6-isopropyl-phthalsäure*** $C_{13}H_{14}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2(CH_3)(CO_2H)_2$. Über eine Säure, der von FREUND, FLEISCHER (*A.* **373**, 315) diese Konstitution zuerteilt wird, vgl. Ergw. Bd. VII/VIII, S. 383 bei 4-Methyl-2.2-diäthyl-7-isopropyl-indandion-(1.3).

6. Dicarbonsäuren $C_{13}H_{16}O_4$.

1. ***ε-Phenyl-pentan-a.a-dicarbonsäure, [δ-Phenyl-butyl]-malonsäure*** $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht beim Umsetzen von [δ-Brom-butyl]-benzol mit Natrium-malonester in Alkohol; man verseift ihn mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **45**, 389). — Nadeln (aus Wasser oder aus Benzol + Ligroin). F: 111°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser, schwer in Ligroin.

Diäthylester $C_{17}H_{24}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. den vorangehenden Artikel. — Öl. Kp_{11}: 215—218° (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **45**, 389).

α-Brom-ε-phenyl-pentan-α.α-dicarbonsäure, [δ-Phenyl-butyl]-brommalonsäure $C_{13}H_{15}O_4Br = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CBr(CO_2H)_2$. *B.* Aus [δ-Phenyl-butyl]-malonsäure und Brom in Äther im Sonnenlicht (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **45**, 390). — Blättchen (aus Wasser). F: 123—124° (Zers.).

2. ***γ-Methyl-δ-phenyl-butan-a.a-dicarbonsäure, [γ-Phenyl-isobutyl]-malonsäure*** $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$.

Diäthylester $C_{17}H_{24}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus [γ-Brom-isobutyl]-benzol und Natrium-malonester (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **47**, 267). — Kp_{11}: 189°.

3. ***ε-Phenyl-pentan-β.β-dicarbonsäure, Methyl-[γ-phenyl-propyl]-malonsäure*** $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$.

Diäthylester $C_{17}H_{24}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Methylierung von [γ-Phenyl-propyl]-malonsäurediäthylester (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **47**, 265). — Kp_{15}: 194°. — Beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge und Destillieren des Reaktionsproduktes erhält man α-Methyl-δ-phenyl-n-valeriansäure-äthylester.

4. ***γ-Methyl-α-phenyl-butan-β.β-dicarbonsäure, Isopropyl-benzyl-malonsäure*** $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C[CH(CH_3)_2](CO_2H)_2$.

Äthylester-nitril, Isopropyl-benzyl-cyanessigsäure-äthylester $C_{15}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C[CH(CH_3)_2](CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Benzylbromid auf Natrium-isopropylcyanessigester (BAYER & Co., D. R. P. 293163; *C.* **1916** II, 531; *Frdl.* **13**, 799). — Öl. Kp_{12}: 165°. — Liefert beim Kochen mit Guanidin in alkoh. Natriumäthylat-Lösung und nachfolgenden Verseifen mit 40%iger Schwefelsäure 5-Isopropyl-5-benzyl-barbitursäure.

5. ***γ-Methyl-δ-phenyl-butan-β.β-dicarbonsäure, Methyl-[β-phenyl-isopropyl]-malonsäure*** $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht beim Umsetzen der Natriumverbindung des [β-Phenyl-isopropyl]-malonsäurediäthylesters mit Methyljodid; man verseift ihn mit Kalilauge (D: 1,32) (SCHROETER, LICHTENSTADT, IRINEU, *B.* **51**, 1602). — Krystalle (aus Benzol). F: 158—160° (Zers.). — Liefert beim Erhitzen auf 170—190° α.β-Dimethyl-γ-phenyl-buttersäure.

Diäthylester $C_{17}H_{24}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. den vorangehenden Artikel. — Öl. Kp_{16}: 188°; $D^{15,4}$: 1,0505 (SCHROETER, LICHTENSTADT, IRINEU, *B.* **51**, 1602).

6. ***β-Methyl-β-phenyl-butan-α.α-dicarbonsäure, [α-Methyl-α-äthyl-benzyl]-malonsäure*** $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Beim Umsetzen von [α-Chlor-sek.-butyl]-benzol mit Natrium-malonester in Alkohol erhält man in geringer Menge den Diäthylester (Kp_{16}: 182—187°); man verseift ihn mit verdünnter wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad (INGLIS, *Soc.* **99**, 541). — Krystalle (aus Wasser). F: 134,5° bis 136°. — Beim Schmelzen entsteht β-Methyl-β-phenyl-n-valeriansäure.

7. Dicarbonsäuren $C_{14}H_{18}O_4$.

1. ***δ-Methyl-ε-phenyl-pentan-β.β-dicarbonsäure, Methyl-[β-benzyl-propyl]-malonsäure*** $C_{14}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$.

Diäthylester $C_{18}H_{26}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Methylieren des [γ-Phenyl-isobutyl]-malonsäure-diäthylesters (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **47**, 267). — Kp_{13}: 192—194°. — Wird durch überschüssiges Alkali zur Säure verseift, die beim Erhitzen α.γ-Dimethyl-δ-phenyl-n-valeriansäure liefert.

2. ***β-Methyl-β-phenyl-pentan-α.α-dicarbonsäure, [α-Methyl-α-propyl-benzyl]-malonsäure*** $C_{14}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht aus β-Chlor-β-phenyl-pentan und Natrium-malonester in Alkohol auf dem Wasserbad; man verseift ihn mit 40%iger Kalilauge (INGLIS, *Soc.* **99**, 543). — Wurde nicht rein erhalten. Krystalle (aus Wasser). F: 124—126°. — Spaltet beim Erhitzen Kohlendioxyd ab.

8. Dicarbonsäuren $C_{16}H_{22}O_4$.

1. ***o-Xylylen-bis-dimethylessigsäure*** $C_{16}H_{22}O_4 = C_6H_4[CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H]_2$. *B.* Das Amid entsteht beim Kochen von 1.2-Bis-[β-methyl-β-benzoyl-propyl]-benzol mit Natriumamid und Xylol; man verseift das Amid durch Erhitzen mit konz. Salzsäure oder 50%iger Schwefelsäure im Rohr auf 130° (DUMESNIL, *C. r.* **157**, 54; *A. ch.* [9] **8**, 108, 113). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 135°. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln.

Diamid $C_{16}H_{24}O_2N_2 = C_6H_4[CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2]_2$. *B.* s. den vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Eisessig). F: 130° (DUMESNIL, *C. r.* **157**, 54; *A. ch.* [9] **8**, 109). Löslich in siedendem Wasser und in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin.

2. ***m-Xylylen-bis-dimethylessigsäure*** $C_{16}H_{22}O_4 = C_6H_4[CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H]_2$. *B.* Das Amid entsteht beim Kochen von 1.3-Bis-[β-methyl-β-benzoyl-propyl]-benzol mit Natriumamid und Xylol; man verseift das Amid durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 130° (DUMESNIL, *C. r.* **157**, 54; *A. ch.* [9] **8**, 110, 114). — Krystalle (aus Alkohol + Ligroin). F: 155°. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer in Äther und Petroläther, löslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln.

Diamid $C_{16}H_{24}O_2N_2 = C_6H_4[CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2]_2$. *B.* s. den vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Eisessig). F: 162° (DUMESNIL, *C. r.* **157**, 54; *A. ch.* [9] **8**, 111). — Schwer löslich in siedendem Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther.

3. ***p-Xylylen-bis-dimethylessigsäure*** $C_{16}H_{22}O_4 = C_6H_4[CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H]_2$. *B.* Das Amid entsteht beim Kochen von 1.4-Bis-[β-methyl-β-benzoyl-propyl]-benzol mit Natriumamid und Xylol; man verseift das Amid durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im

Rohr auf 130° (DUMESNIL, *C. r.* **157**, 54; *A. ch.* [9] **8**, 111, 115). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 217°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther und Petroläther, löslich in Alkohol und Benzin.

Diamid $C_{16}H_{24}O_2N_2 = C_2H_4[CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2]_2$. *B.* s. den vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Eisessig). F: 238° (DUMESNIL, *C. r.* **157**, 54; *A. ch.* [9] **8**, 112). Leicht löslich in siedendem Wasser, schwer in Petroläther, löslich in anderen organischen Lösungsmitteln.

5. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_4$.

1. Dicarbonsäuren $C_{10}H_8O_4$.

1. ***trans*-α-Phenyl-äthylen-α,β-dicarbonsäure, Phenylfumarsäure** $C_{10}H_8O_4 = C_6H_5 \cdot C(CO_2H):CH \cdot CO_2H$. *B.* Durch 6-stdg. Kochen von Phenylmaleinsäureanhydrid (Syst. No. 2480) mit überschüssiger 2n-Natronlauge (ALMSTRÖM, *B.* **48**, 2009). Aus Phenylmaleinsäure-[4-brom-phenylimid] (Syst. No. 3222) beim Kochen mit Natronlauge (A., *A.* **411**, 375). — Nadeln (aus Benzol). F: 128—129°. Krystallisiert aus Wasser in Nadeln mit 2 H_2O, die zwischen 80° und 100° schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Benzol. — Die wasserfreie Säure geht beim Schmelzen in Phenylmaleinsäureanhydrid über. Reduziert in wäßr. Lösung schnell Kaliumpermanganat.

2. ***β*-Phenyl-äthylen-α,α-dicarbonsäure, Benzylidenmalonsäure, Benzalmalonsäure** $C_{10}H_8O_4 = C_6H_5 \cdot CH:C(CO_2H)_2$ *(S. 891)*. *B.* Man erwärmt Benzaldehyd mit Malonsäure und Kaliumpyrosulfat 3 Stdn. auf dem Wasserbad (ODELL, HINES, *Am. Soc.* **35**, 82). Beim Erwärmen von Benzaldehyd mit Natriummalonat in Wasser in Gegenwart von Alanin auf 37° (DAKIN, *J. biol. Chem.* **7**, 54). — Liefert mit Diphenylketen in Äther bei Zimmertemperatur Diphenylessigsäure-benzalmalonsäure-anhydrid (s. u.) (STAUDINGER, ANTHES, SCHNEIDER, *B.* **46**, 3547).

Benzalmalonsäuredimethylester $C_{12}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH:C(CO_2 \cdot CH_3)_2$ *(S. 892)*. Gibt mit dem Natriumsalz des Nitromethans in Methanol bei Zimmertemperatur γ-Nitro-β-phenyl-propan-α,α-dicarbonsäuredimethylester (KOHLER, ENGELBRECHT, *Am. Soc.* **41**, 766). Liefert mit Desoxybenzoin in Methanol bei Gegenwart von Natriummethylat δ-Oxo-β,γ,δ-triphenyl-butan-α,α-dicarbonsäuredimethylester (MEERWEIN, *J. pr.* [2] **97**, 239). Vereinigt sich mit Anthron in Gegenwart von Diäthylamin oder Piperidin in warmem Methanol zu β-Phenyl-β-[anthron-(9)-yl-(10)]-isobernsteinsäuredimethylester $OC<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$ (Syst. No. 1349) (M., *J. pr.* [2] **97**, 285).

Benzalmalonsäurediäthylester, Benzalmalonester $C_{14}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH:C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ *(S. 892)*. *B.* Aus Oxymethylenmalonsäurediäthylester bei Einw. von Phenylmagnesiumbromid in Äther (REYNOLDS, *Am.* **44**, 314). — Kp_{16}: 185° (R.); Kp_{16}: 189—190° (AUWERS, EISENLOHR, *J. pr.* [2] **84**, 87). $D_4^{20,0}$: 1,1045; $n_\alpha^{20,4}$: 1,5324; $n_D^{20,4}$: 1,5389; $n_\beta^{20,4}$: 1,5570; $n_\gamma^{20,4}$: 1,5744 (AU., EI.). — Gibt bei Einw. von Cyanessigester in Gegenwart von Diäthylamin in Alkohol bei Zimmertemperatur und nachfolgender Vakuumdestillation die feste Form des α-Cyan-zimtsäureäthylesters (SCHEIBER, MEISEL, *B.* **48**, 253). Liefert mit Äthylmagnesiumbromid [α-Phenyl-propyl]-malonsäurediäthylester (R.).

Diphenylessigsäure-benzalmalonsäure-anhydrid $C_{28}H_{20}O_6 = C_6H_5 \cdot CH:C[CO \cdot O \cdot CO \cdot CH(C_6H_5)_2]_2$. *B.* Aus Diphenylketen und Benzalmalonsäure in Äther bei Zimmertemperatur (STAUDINGER, ANTHES, SCHNEIDER, *B.* **46**, 3547). — Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff + Petroläther). F: 103° (Zers.). Löslich in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Petroläther. — Bei längerem Erhitzen auf 160° wird 1 Mol Kohlendioxyd abgespalten. Beim Erhitzen im Hochvakuum auf ca. 180° erhält man Diphenylketen und ein Produkt, das beim Verseifen mit alkoh. Kalilauge Diphenylessigsäure und wenig Zimtsäure liefert.

Benzalmalonsäuredichlorid $C_{10}H_6O_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(COCl)_2$. *B.* Aus Benzalmalonsäure und Phosphorpentachlorid in siedendem Petroläther (STAUDINGER, OTT, *B.* **44**, 1636). — Schwach aromatisch riechende Nadeln (aus Petroläther). F: 37°. — Gibt mit Pyridin eine Additionsverbindung (s. bei Pyridin; Syst. No. 3051).

Benzalmalonsäuremononitril, Benzalcyanessigsäure, α-Cyan-zimtsäure $C_{10}H_7O_2N = C_6H_5 \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2H$ *(S. 893)*. *B.* (Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit ... cyanessigsaurem Natrium (FIQUET, *A. ch.* [6] **29**, 442); vgl. a. Organic Syntheses **7** [New York 1927], S. 21; CLARKE, FRANCIS, *B.* **44**, 274). — Das Natriumsalz reagiert in wäßr. Lösung mit Blausäure nicht, mit Mercuricyanid nur sehr langsam; Kinetik der Reaktion des Natriumsalzes und des Kaliumsalzes mit Blausäure in Gegenwart von Natriumcyanid und

Kaliumcyanid in wäßr. Lösung bei 25°: JONES, *Soc.* **105**, 1550. — Elektrische Leitfähigkeit des Natriumsalzes und des Kaliumsalzes in wäßr. Lösung bei 25°: J.

Benzalmalonsäureäthylesternitril, Benzalcyanessigsäureäthylester, α-Cyan-zimtsäureäthylester $C_{12}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Feste Form *(S. 894)*. *B.* Man behandelt Benzalmalonsäurediäthylester mit Cyanessigester in Alkohol in Gegenwart von Diäthylamin bei Zimmertemperatur und destilliert das Reaktionsprodukt im Vakuum (SCHEIBER, MEISEL, *B.* **48**, 253). — F: 51° (SCH., M.). Magnetische Susceptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **9**, 182. — Bei 2-tägigem Erhitzen mit Diazoessigester auf 100° entsteht 3-Phenyl-1-cyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester (SCHEIBER, *A.* **389**, 158).

2-Nitro-benzalmalonsäure $C_{10}H_7O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO_2H)_2$ *(S. 895)*. *B.* (Bei 8-stdg. Erwärmen von 2-Nitro-benzaldehyd ... (STUART, *Soc.* **47**, 155); vgl. HELLER, WUNDERLICH, *B.* **47**, 2890). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure in der Kälte 1-Oxy-carbostyril-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3366) (H., W.).

Mononitril, 2-Nitro-α-cyan-zimtsäure $C_{10}H_6O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2H$ *(S. 896)*. Liefert bei der Reduktion mit Essigsäure und Zinkstaub bei 25° 1-Oxy-2-cyan-2.3-dihydro-indol-carbonsäure-(2), bei 80° 2-Cyan-2.3-dihydro-indol-carbonsäure-(2) (HELLER, WUNDERLICH, *B.* **47**, 1626).

Amid-nitril, 2-Nitro-α-cyan-zimtsäureamid $C_{10}H_7O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CN) \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 896)*. *B.* Aus 2-Nitro-benzaldehyd und Cyanacetamid in Alkohol auf dem Wasserbad oder in Gegenwart von Diäthylamin bei einer 35° nicht übersteigenden Temperatur (HELLER, WUNDERLICH, *B.* **47**, 1622). Bei Einw. von konz. Schwefelsäure auf 2-Nitro-benzalmalonsäuredinitril unter Kühlung (H., W.). — Leicht löslich in heißem Eisessig und Chloroform, schwer in Benzol, Äther und Ligroin; löst sich langsam unter Gelbfärbung beim Erwärmen mit konz. Salzsäure oder verd. Lauge. — Wird beim Kochen mit Säuren, auch bei Zusatz von Natriumnitrit, nicht verseift.

Dinitril, 2-Nitro-benzal-malonsäuredinitril, 2-Nitro-ω.ω-dicyan-styrol $C_{10}H_5O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CN)_2$. *B.* Aus 2-Nitro-benzaldehyd und Malonitril in warmem Alkohol (HELLER, WUNDERLICH, *B.* **47**, 1621). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 137,5—138°. Leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwer in Äther und Ligroin; löslich in warmer verdünnter Lauge unter Gelbfärbung. — Färbt sich bei längerem Aufbewahren allmählich grau. Bei Einw. von konz. Schwefelsäure in der Kälte entsteht das Amidnitril der 2-Nitro-benzalmalonsäure. — Greift die Schleimhäute sehr stark an.

3. ***β-[2-Carboxy-phenyl]-acrylsäure, Zimtsäure-o-carbonsäure*** $C_{10}H_8O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ *(S. 898)*. *B.* Bei Einw. von Wasserstoffperoxyd auf β-Naphthochinon in Essigsäure bei Zimmertemperatur (BÖESEKEN, LICHTENBELT, MILO, VAN MARLEN, *R.* **30**, 146). — Wird durch Erwärmen mit stark verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbad in das Lacton der β-Oxy-β-[2-carboxy-phenyl]-propionsäure (Syst. No. 2619) übergeführt (ROTH, *B.* **47**, 1598).

Dichlorid $C_{10}H_6O_2Cl_2 = ClOC \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot COCl$. *B.* Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf Zimtsäure-o-carbonsäure auf dem Wasserbad (GABRIEL, *B.* **49**, 1611). — Nadeln (aus Ligroin). F: 69,5—70,5°.

Diamid $C_{10}H_{10}O_2N_2 = H_2N \cdot OC \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 200—201° (GABRIEL, *B.* **49**, 1611).

β-[2-Cyan-phenyl]-acrylsäure, 2-Cyan-zimtsäure $C_{10}H_7O_2N = NC \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ *(S. 898)*. *B.* Man diazotiert 2-Amino-zimtsäure und erwärmt die entstandene Diazoverbindung mit Kaliumkupfercyanür-Lösung auf dem Wasserbad (GABRIEL, *B.* **49**, 1610).

Zimtsäurenitril-o-carbonsäurechlorid $C_{10}H_6ONCl = ClOC \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CN$. *B.* Man setzt β-Nitroso-α-naphthol mit Phosphorpentachlorid in Äther um und destilliert das Reaktionsprodukt unter vermindertem Druck (BORSCHE, SANDER, *B.* **47**, 2825). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 83°. Kp_{15}: 165°.

β-[2-Cyan-phenyl]-acrylsäurechlorid, 2-Cyan-zimtsäurechlorid $C_{10}H_6ONCl = NC \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot COCl$. *B.* Aus 2-Cyan-zimtsäure und Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (GABRIEL, *B.* **49**, 1610). Entsteht in geringer Menge, wenn man α-Nitroso-β-naphthol in Äther mit Phosphorpentachlorid behandelt und das Reaktionsprodukt unter vermindertem Druck destilliert (BORSCHE, SANDER, *B.* **47**, 2825). — Nadeln (aus Ligroin). F: 94—96°; fast unlöslich in Petroläther (G.).

β-[2-Cyan-phenyl]-acrylsäureamid, 2-Cyan-zimtsäureamid $C_{10}H_8ON_2 = NC \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man leitet Ammoniak in eine Lösung von 2-Cyan-zimtsäurechlorid in Benzol ein (GABRIEL, *B.* **49**, 1610). — Nadeln und Blätter (aus Wasser). F: 203—204°.

4. ***β-[3-Carboxy-phenyl]-acrylsäure, Zimtsäure-m-carbonsäure*** $C_{10}H_8O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von Isophthalaldehydsäure mit Natriumacetat und Acetanhydrid auf 150—160° (SIMONIS, *B.* **45**, 1587). — Krystalle (aus Aceton + Ligroin). F: 264°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr wenig in Äther und Wasser, unlöslich in Benzol und Chloroform. — Addiert Brom nur schwierig.

5. ***β-[4-Carboxy-phenyl]-acrylsäure, Zimtsäure-p-carbonsäure*** $C_{10}H_8O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ *(S. 898)*. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen von Terephthalaldehydsäure mit Natriumacetat und Acetanhydrid im Kohlensäurestrom auf 150—160° (SIMONIS, *B.* **45**, 1591). — Löslich in Soda-Lösung, Ammoniak und Pyridin.

2. Dicarbonsäuren $C_{11}H_{10}O_4$.

1. ***γ-Phenyl-β-propylen-α.β-dicarbonsäure, Benzalbernsteinsäure*** $C_{11}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Höherschmelzende Form, Phenylitaconsäure *(S. 899)*. *B.* Man behandelt β-Benzal-lävulinsäure mit Jod und Natronlauge bei 0° (HENKE, Diss. [Halle 1891], S. 20).

Diäthylester $C_{15}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CH:C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 900)*. Kp_{20}: 195° (STOBBE, *J. pr.* [2] **90**, 553). n_α^{20}: 1,5243. — Polymerisiert sich langsam im Dunkeln, schneller bei Einw. von Licht.

2. ***β-Phenyl-α-propylen-α.γ-dicarbonsäure, β-Phenyl-glutaconsäure*** $C_{11}H_{10}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CO_2H$ *(S. 902)*. Zur Konfiguration vgl. auch BLAND, THORPE, *Soc.* **101**, 861. — *B.* Man erwärmt Natrium-malonester mit Phenylpropiolsäureäthylester in Benzol auf dem Wasserbad und verseift die entstandene Natriumverbindung mit alkoh. Kalilauge (BLAND, THORPE, *Soc.* **101**, 868). — Beim Erhitzen mit Wasser im Einschlußrohr auf 160° liefert β-Phenyl-glutaconsäure niedrigerschmelzende β-Methyl-zimtsäure und geringe Mengen Isopropenylbenzol; unter gleichen Bedingungen entstehen aus dem Mononatriumsalz größere Mengen Isopropenylbenzol neben β-Methyl-zimtsäure, aus dem Dinatriumsalz nur geringe Mengen beider Substanzen (TH., WOOD, *Soc.* **103**, 1573). β-Phenyl-glutaconsäure liefert beim Kochen mit 10%iger Schwefelsäure oder mit 15%iger Salzsäure Isopropenylbenzol und 1.4-Diphenyl-cyclohexan (TH., W.). — Bariumsalz. Unlöslich in Wasser (TH., W., *Soc.* **103**, 1575).

Monoäthylester $C_{13}H_{14}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ oder $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Phenyl-glutaconsäure beim Behandeln mit alkoh. Schwefelsäure (BLAND, THORPE, *Soc.* **101**, 870). — Nadeln (aus Petroläther + Benzol). F: 78°. — Geht beim Destillieren in β-Phenyl-glutaconsäureanhydrid (Syst. No. 2480) über.

3. ***β-Phenyl-α-propylen-α.α-dicarbonsäure*** $C_{11}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot C(CH_3):C(CO_2H)_2$.

Mononitril, β-Phenyl-α-cyan-crotonsäure, β-Methyl-α-cyan-zimtsäure $C_{11}H_9O_2N = C_6H_5 \cdot C(CH_3):C(CN) \cdot CO_2H$ *(S. 902)*. *B.* Man erhitzt 1 Mol Cyanessigsäureäthylester mit 2 Mol Acetophenon und 0,2 Mol Anilin-Zinkchlorid auf 130° und verseift den entstandenen β-Methyl-α-cyan-zimtsäureäthylester mit alkoh. Kalilauge in der Kälte (SCHEIBER, MEISEL, *B.* **48**, 260). — Nadeln. F: 173°[1]). Löslich in Wasser.

Äthylester-nitril, β-Phenyl-α-cyan-crotonsäureäthylester, β-Methyl-α-cyan-zimtsäureäthylester $C_{13}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot C(CH_3):C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. o. — Kp_5: 157° bis 158° (SCHEIBER, MEISEL, *B.* **48**, 260). — Gibt beim Verseifen mit alkoh. Kalilauge β-Methyl-α-cyan-zimtsäure. Bei Einw. von Barytwasser erhält man Acetophenon und Malonsäure. Liefert beim Kochen mit 2 Mol Natrium-acetessigester in Alkohol und nachfolgenden Destillieren 1-Methyl-1-phenyl-2-cyan-cyclohexandion-(3.5)-carbonsäure-(6)-äthylester.

4. ***Hydrinden-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_{11}H_{10}O_4 = \begin{matrix} C_6H_4 \cdot CH \cdot CO_2H \\ | \\ CH_2—CH \cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Aus Indendicarbonsäure-(1.2) durch Reduktion mit Zink und Essigsäure (BOUGAULT, *C. r.* **159**, 747). — F: 222°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Äther, sehr wenig in Benzol. — Ist gegen siedende wäßrige Alkalien beständig.

5. ***Hydrinden-dicarbonsäure-(2.2)*** $C_{11}H_{10}O_4 = C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > C(CO_2H)_2$ *(S. 904)*. Liefert mit Salpetersäure (D: 1,5) bei ca. 0° 5-Nitro-hydrinden-dicarbonsäure-(2.2) (MILLS, PARKER, PROWSE, *Soc.* **105**, 1538).

---

[1]) Das Präparat, für das KNOEVENAGEL (D. R. P. 162281; *C.* **1905** II, 726) den Schmelzpunkt 135—136° angibt, enthielt vermutlich Krystallwasser (SCH., M., *B.* **48**, 260 Anm.).

Diäthylester $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_3(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 38°; Kp_{12}: 186° (THOLE, THORPE, *Soc.* **99**, 2186). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 2-Oxymethyl-hydrinden und geringere Mengen 2.2-Bis-oxymethyl-hydrinden (KENNER, *Soc.* **105**, 2692). Ist gegen Natriumäthylat beständig (TH., TH.).

Dichlorid $C_{11}H_8O_2Cl_2 = C_6H_6(COCl)_2$. Tafeln (aus Petroläther). F: 45° (KENNER, *Soc.* **105**, 2697). Kp_{20}: 173—175°. — Ist an der Luft beständig.

5-Nitro-hydrinden-dicarbonsäure-(2.2) $C_{11}H_9O_6N = O_2N \cdot C_6H_2 \langle \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} \rangle C(CO_2H)_2$. *B.* Aus Hydrinden-dicarbonsäure-(2.2) und Salpetersäure (D: 1,5) bei ca. 0° (MILLS, PARKER, PROWSE, *Soc.* **105**, 1538). — Blaßgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 166—167°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Benzol und Chloroform. — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder besser beim Erhitzen in beinahe siedendem Anisol entsteht 5-Nitro-hydrinden-carbonsäure-(2). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Sodalösung entsteht 4-Nitro-phthalsäure.

3. Dicarbonsäuren $C_{12}H_{12}O_4$.

1. ***δ-Phenyl-α (oder β)-butylen-α.γ-dicarbonsäure, α (oder γ)-Benzyl-glutaconsäure*** $C_{12}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH{:}CH \cdot CO_2H$ oder $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H){:}CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

a) ***Höherschmelzende Form*** $C_{12}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_2H_3(CO_2H)_2$ *(S. 904)*. Im *Hptw.* als α-Benzyl-glutaconsäure aufgefaßt[1]). — *B.* Durch Einw. von Salzsäure oder alkoh. Kalilauge auf δ-Phenyl-α-butylen-α.α.γ.γ-tetracarbonsäuretetraäthylester oder von wäßrig-alkoholischer Natronlauge auf δ-Phenyl-α(oder β)-butylen-α.α.γ-tricarbonsäuretriäthylester (THOLE, THORPE, *Soc.* **99**, 2201). Entsteht bei längerem Kochen des α(oder γ)-Benzyl-glutaconsäureanhydrids (Syst. No. 2480) mit Mineralsäuren (TH., TH., *Soc.* **99**, 2230). Beim Kochen der niedrigerschmelzenden Form der α(oder γ)-Benzyl-glutaconsäure mit konz. Salzsäure (TH., TH., *Soc.* **99**, 2228). — Nadeln (aus Wasser). F: 153—154°. — Beim Erhitzen mit Acetylchlorid im Einschlußrohr auf 100° erhält man α(oder γ)-Benzyl-glutaconsäureanhydrid und 6-Chlor-3(oder 5)-benzyl-pyron-(2) (TH., TH., *Soc.* **99**, 2229). Liefert beim Erhitzen mit 1 Mol Anilin auf 150° die höherschmelzende Form des δ-Phenyl-β-butylen-α.γ-dicarbonsäure-γ-anilids (TH., TH., *Soc.* **99**, 2214, 2232).

Diäthylester $C_{16}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_2H_3(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ *(S. 904)*. *B.* Die Natriumverbindung entsteht in geringer Menge bei Einw. von Natriumäthylat auf δ-Phenyl-α(oder β)-butylen-α.α.γ-tricarbonsäuretriäthylester in Alkohol (BLAND, THORPE, *Soc.* **101**, 886; vgl. THORPE, WOOD, *Soc.* **103**, 1582). — Der wie vorstehend erhaltene Ester kondensiert sich mit Natriumcyanessigester zu β-Carbäthoxymethyl-α-benzyl-α'-cyan-glutarsäurediäthylester (?), während der aus der Säure durch Einw. von alkoh. Schwefelsäure erhaltene Ester (Kp_{21}: 181°) mit Cyanessigester nicht reagiert (TH., W.).

b) ***Niedrigerschmelzende Form*** $C_{12}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_2H_3(CO_2H)_2$. *B.* Man löst 6-Chlor-3(oder 5)-benzyl-pyron-(2) in Kalilauge oder man kocht α(oder γ)-Benzyl-glutaconsäureanhydrid (Syst. No. 2480) mit starker Alkalilauge (THOLE, THORPE, *Soc.* **99**, 2228). Beim Kochen von α(oder γ)-Benzyl-glutaconsäureanhydrid mit Alkohol entsteht ein Monoäthylester (s. u.), der beim Verseifen mit Kalilauge die niedrigerschmelzende α(oder γ)-Benzyl-glutaconsäure liefert (TH., TH., *Soc.* **99**, 2230). — Nadeln (aus Wasser). F: 139°. Löst sich in warmem Wasser leichter als die höherschmelzende Säure. — Beim Kochen mit konz. Salzsäure entsteht die höherschmelzende α(oder γ)-Benzyl-glutaconsäure. Wird bei mehrstündigem Kochen mit starken Alkalien nicht verändert. — $Ag_2C_{12}H_{10}O_4$. Krystallinisch.

Monoäthylester $C_{14}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_2H_3(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Die Zugehörigkeit zu der vorangehenden Säure ist fraglich (THOLE, THORPE, *Soc.* **99**, 2230). — *B.* s. o. — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 93°. — Wird durch Kalilauge zur niedrigerschmelzenden α(oder γ)-Benzyl-glutaconsäure verseift.

2. ***δ-Phenyl-γ-butylen-α.α-dicarbonsäure, Cinnamylmalonsäure, β-Styryl-isobernsteinsäure*** $C_{12}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$.

Dimethylester $C_{14}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Man behandelt β-Brom-β-styryl-isobernsteinsäuredimethylester in äther. Lösung mit Magnesium in Gegenwart

[1]) Zur Konstitution der Glutaconsäuren vgl. Ergw. Bd. II, S. 307 Anm. 1; vgl. ferner die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerkes [1. I. 1920] veröffentlichten Arbeiten von MCCOMBIS, PACKER, THORPE, *Soc.* **1931**, 547; KON, NANJI, *Soc.* **1931**, 560; KON, WATSON, *Soc.* **1932**, 1.

von Bromwasserstoff und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Eiswasser (RIIBER, *B.* **44**, 2976). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Öl. $Kp_{0,2}$: 122—124°. — Wird durch Kaliumpermanganat in alkoh. Lösung bei 15—17° zu Benzoesäure und Bernsteinsäure oxydiert.

β-Brom-δ-phenyl-γ-butylen-α.α-dicarbonsäuredimethylester, β-Brom-β-styryl-isobernsteinsäuredimethylester $C_{14}H_{15}O_4Br = C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CHBr \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$ *(S. 905).* Gibt mit Magnesium in Äther bei Gegenwart von Bromwasserstoff ein Produkt, das beim Behandeln mit Wasser Cinnamylmalonsäuredimethylester liefert (RIIBER, *B.* **44**, 2975).

3. ***Derivat einer δ-Phenyl-butylen-α.α-dicarbonsäure*** $C_{12}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot C_4H_5(CO_2H)_2$ ***mit unbekannter Lage der Doppelbindung.***

Dibromid der Cinnamalmalonsäure $C_{12}H_{10}O_4Br_2 = C_6H_5 \cdot C_4H_3Br_2(CO_2H)_2$. *B.* Aus Cinnamalmalonsäure und Brom in Wasser (STOBBE, *B.* **45**, 3406). — Krystalle (aus Äther + Benzol). F: 180°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol.

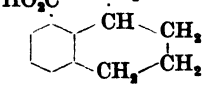
4. ***β-Phenyl-α(oder β)-butylen-α.γ-dicarbonsäure, α(oder γ)-Methyl-β-phenyl-glutaconsäure*** $C_{12}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot C(C_6H_5){:}CH \cdot CO_2H$ oder $HO_2C \cdot C(CH_3){:}C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$[1]).

a) Form vom Schmelzpunkt 120°. *B.* Entsteht neben der bei 108° schmelzenden Säure bei Einw. von alkoh. Kalilauge auf die flüssige Form des β-Phenyl-α-butylen-α.γ.γ-tricarbonsäuretriäthylesters[2]) und nachfolgendem Ansäuern (THORPE, WOOD, *Soc.* **103**, 1575; **123**, 63). Aus α(oder γ)-Methyl-β-phenyl-glutaconsäureanhydrid (Syst. No. 2480) beim Kochen mit Wasser oder, neben der 108°-Säure, durch Einw. von konz. Alkalilauge bei Zimmertemperatur und nachfolgendes Ansäuern (TH., W.). Entsteht neben der 108°-Säure aus der bei 155° schmelzenden Säure bei Einw. von wäßr. Alkali und nachfolgendem Ansäuern (TH., W.). Aus der 108°-Säure oder aus der 155°-Säure bei kürzerem Kochen mit Salzsäure oder Schwefelsäure (TH., W.). — Nadeln (aus Wasser oder Benzol). F: 120°. — Verliert bei 130° Wasser. Bei Einw. von Acetylchlorid entsteht α(oder γ)-Methyl-β-phenyl-glutaconsäureanhydrid. Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure oder Schwefelsäure α.β-Dimethyl-styrol. Bei Einw. von Alkali entsteht die 108°-Säure. Beim Erhitzen mit 1 Mol Anilin auf 170° erhält man α(oder γ)-Methyl-β-phenyl-glutaconsäure-phenylimid (Syst. No. 3222). — $Ba(C_{12}H_{11}O_4)_2 + 12\ H_2O$ (?). Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 100°. — $BaC_{12}H_{10}O_4$. In kaltem Wasser leichter löslich als in heißem Wasser.

b) Form vom Schmelzpunkt 155°. *B.* Man verseift die feste Form des β-Phenyl-α-butylen-α.γ.γ-tricarbonsäuretriäthylesters[2]) mit etwas mehr als 3 Mol alkoh. Kalilauge und säuert das Reaktionsprodukt an (THORPE, WOOD, *Soc.* **103**, 1575; **123**, 63). — Nadeln (aus Wasser). F: 155°. — Wird beim Kochen mit Acetylchlorid nicht verändert, beim Erhitzen mit Acetylchlorid im Einschlußrohr auf 100° entsteht α(oder γ)-Methyl-β-phenyl-glutaconsäureanhydrid (Syst. No. 2480). Bei kürzerem Kochen mit verd. Salzsäure oder Schwefelsäure entsteht die bei 120° schmelzende Form, bei längerem Kochen wird α.β-Dimethyl-styrol gebildet. Liefert bei Einw. von wäßr. Alkali und nachfolgendem Ansäuern die bei 120° und 108° schmelzenden Säuren. Beim Erhitzen mit 1 Mol Anilin auf 170° entsteht α(oder γ)-Methyl-β-phenyl-glutaconsäure-phenylimid (Syst. No. 3222). — Bariumsalz. Löslich in Wasser.

c) Form vom Schmelzpunkt 108°. *B.* Aus α(oder γ)-Methyl-β-phenyl-glutaconsäureanhydrid (Syst. No. 2480) in 0,1 n-Sodalösung bei Gegenwart von Casein bei Zimmertemperatur; man führt das Natriumsalz in das Silbersalz über und zersetzt dieses durch Schwefelwasserstoff (THORPE, WOOD, *Soc.* **103**, 1577). Bei Einw. von Alkali auf die beiden anderen Formen (TH., W.). Weitere Bildungsweisen s. o. bei der Form vom Schmelzpunkt 120°. — Prismen (aus Benzol). F: 108°. — Geht oberhalb des Schmelzpunktes oder bei Einw. von Acetylchlorid bei Zimmertemperatur, schneller beim Kochen mit Acetylchlorid in α(oder γ)-Methyl-β-phenyl-glutaconsäureanhydrid über. Bei kürzerem Kochen mit verd. Salzsäure oder Schwefelsäure entsteht die bei 120° schmelzende Form, bei längerem Kochen wird α.β-Dimethyl-styrol gebildet. Das Dinatriumsalz wird beim Erhitzen mit Alkali im Einschmelzrohr auf 170° nicht verändert. Beim Erhitzen mit 1 Mol Anilin auf 170° entsteht α(oder γ)-Methyl-β-phenyl-glutaconsäure-phenylimid (Syst. No. 3222). — $BaC_{12}H_{10}O_4$. Unlöslich in kaltem Wasser.

5. ***1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.8), Tetrahydronaphthalsäure*** $C_{12}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel *(S. 908).* Im *Hptw.* als x.x.x.x-Tetrahydro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.8) aufgefaßt. — *B.* Durch Reduktion von Naphthalsäure (frei von Anhydrid, aus alkal. Lösung frisch gefällt) mit Wasserstoff in Gegen-



[1]) Vgl. Anm. 1 auf S. 392.

[2]) Zur Konstitution dieser Verbindung vgl. FEIST (*A.* **428**, 42).

wart von Platinschwarz in Eisessig (WILLSTÄTTER, JAQUET, *B.* **51**, 775). Entsteht in geringer Menge neben anderen Produkten bei der Reduktion von Naphthalsäureanhydrid mit Wasserstoff in Gegenwart von Sauerstoff enthaltendem Platinschwarz in Eisessig (W., J.). — Prismen. F: 196° (unter Übergang in Tetrahydronaphthalsäureanhydrid, Syst. No. 2480). Löslich in Alkohol, schwer löslich in warmem Wasser, sehr wenig in Äther.

6. ***Bis-[cyclopentadien-carbonsäure], Dicyclopentadien-dicarbonsäure*** $C_{12}H_{12}O_4 = \begin{matrix} HC\cdot CH(CO_2H)\cdot CH\cdot CH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH \\ \| \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \| \\ HC\text{———}CH\cdot CH\text{———}CH \end{matrix}$ (?) *(S. 909)*. *B.* Bei Einw. von Kohlendioxyd auf Cyclopentadienylmagnesiumbromid (Syst. No. 2337) in Äther (GRIGNARD, COURTOT, *C. r.* **158**, 1765; GR., BELLET, C., *A. ch.* [9] **4**, 56; C., *A. ch.* [9] **4**, 75). Bei Einw. von Chlorcyan auf Cyclopentadienylmagnesiumbromid in Äther erhält man das Dinitril (braunes Pulver), das durch Verseifung mit alkoh. Kalilauge in die freie Säure übergeführt wird (GR., C.; GR., B., C.; C.). — Prismen (aus Methanol). F: 210° (auf Quecksilber).

4. Dicarbonsäuren $C_{13}H_{14}O_4$.

1. ***α-Phenyl-δ-amylen-β.β-dicarbonsäure, Allyl-benzyl-malonsäure*** $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_2\cdot CH{:}CH_2)(CO_2H)_2$. *B.* Aus Allylbenzylmalonsäurediäthylester durch 14-stdg. Erhitzen mit 3 Mol Kaliumhydroxyd in 50%igem Alkohol auf dem Wasserbad (JOHNSON, HILL, *Am.* **46**, 548). — Öl. — $Ag_2C_{13}H_{12}O_4$. Körniges Pulver.

Diäthylester $C_{17}H_{22}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_2\cdot CH{:}CH_2)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von Allyljodid auf die Natriumverbindung des Benzylmalonsäurediäthylesters oder von Benzylchlorid auf die Natriumverbindung des Allylmalonsäurediäthylesters in Alkohol (JOHNSON, HILL, *Am.* **45**, 364). — Öl. Kp_{60-65}: 228—230°. — Bei 1-stdg. Kochen mit 3 Mol Kaliumhydroxyd in 50%igem Alkohol entsteht 2-Oxo-5-methyl-3-benzyl-tetrahydrofuran-carbonsäure-(3) (J., H., *Am.* **45**, 365), bei 14-stdg. Kochen Allylbenzylmalonsäure (J., H., *Am.* **46**, 548). Kondensiert sich in Gegenwart von Natriumäthylat mit Harnstoff zu 5-Allyl-5-benzyl-barbitursäure (J., H., *Am.* **46**, 544), mit Thioharnstoff zu 2-Oxo-5-methyl-3-benzyl-tetrahydrofuran-carbonsäure-(3)-thioureid (J., H., *Am.* **45**, 365), mit Guanidin zu Allylbenzyl-malonsäuremonoguanidid (J., H., *Am.* **46**, 546).

Allylbenzylmalonsäuremonoguanidid $C_{14}H_{17}O_3N_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_2\cdot CH{:}CH_2)(CO_2H)\cdot CO\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Man erhitzt 1 Mol Allylbenzylmalonsäurediäthylester mit 1 Mol salzsaurem Guanidin und 2 Mol alkoh. Natriumäthylat-Lösung auf 100° (JOHNSON, HILL, *Am.* **46**, 546). — Prismen (aus Essigsäure). Schmilzt nicht unterhalb 300°. Unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol und Wasser. — Geht bei Einw. von kalter verdünnter Salzsäure in das Hydrochlorid des 4.6-Dioxo-2-imino-5-allyl-5-benzyl-hexahydropyrimidins (Syst. No. 3623) über.

2. ***β-Methyl-δ-phenyl-β-butylen-α.γ-dicarbonsäure, β-Methyl-γ-benzyl-glutaconsäure*** $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CO_2H){:}C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. cis-Form. Wurde von BLAND, THORPE (*Soc.* **101**, 1742) als „normale α-Benzyl-β-methyl-glutaconsäure" $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)\cdot CH(CH_3)\cdot CH\cdot CO_2H$ aufgefaßt; zur Konstitution vgl. KON, WATSON, *Soc.* **1932**, 1; vgl. a. KON, NANJI, *Soc.* **1931**, 560. — *B.* Der Diäthylester entsteht neben dem Diäthylester der trans-β-Methyl-α-benzyl-glutaconsäure bei aufeinanderfolgender Behandlung von Isodehydracetsäureäthylester (Syst. No. 2619) in alkoh. Lösung mit Natriumäthylat und Benzylchlorid; beim Verseifen des Estergemisches mit siedender 10%iger Salzsäure erhält man vorwiegend cis-β-Methyl-γ-benzyl-glutaconsäure, beim Verseifen mit alkoh. Kalilauge trans-β-Methyl-α-benzyl-glutaconsäure (BLAND, THORPE, *Soc.* **101**, 1743; KON, WATSON, *Soc.* **1932**, 6). β-Methyl-γ-benzyl-glutaconsäure entsteht in geringer Menge bei Einw. von Salzsäure auf β-Methyl-α-benzyl-γ-cyan-glutaconsäurediäthylester (BL., TH., *Soc.* **101**, 1743). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 148° (Zers.); unlöslich in heißem Benzol (BL., TH.). — Bei ¼-stdg. Erwärmen mit Acetylchlorid auf dem Wasserbad erhält man β-Methyl-γ-benzyl-glutaconsäureanhydrid (Syst. No. 2480); beim Erhitzen mit Acetylchlorid im Einschlußrohr auf 100° entsteht 6-Chlor-4-methyl-3-benzyl-pyron-(2) (BL., TH.). — $Ag_2C_{13}H_{12}O_4$. Weißer Niederschlag (BL., TH.). — $BaC_{13}H_{12}O_4$. Krystalle (BL., TH.). Sehr wenig löslich in Wasser.

3. ***β-Methyl-δ-phenyl-α-butylen-α.γ-dicarbonsäure, β-Methyl-α-benzyl-glutaconsäure*** $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot C(CH_3){:}CH\cdot CO_2H$. trans-Form. Wurde von BLAND, THORPE (*Soc.* **101**, 1742) als „labile trans-α-Benzyl-β-methyl-glutaconsäure" $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CO_2H){:}C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ aufgefaßt; zur Konstitution vgl. KON, WATSON, *Soc.* **1932**, 1; vgl. a. KON, NANJI, *Soc.* **1931**, 560. — *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Benzol). F: 134° (BLAND, THORPE, *Soc.* **101**, 1745). — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 200° (BL., TH.). Bei 3-stdg. Erwärmen mit Acetylchlorid auf dem Wasserbad

erhält man das Anhydrid der β-Methyl-γ-benzyl-glutaconsäure; beim Erhitzen mit Acetylchlorid im Einschlußrohr auf 100° entsteht 6-Chlor-4-methyl-3-benzyl-pyron-(2) (Bl., Th.). — $Ag_2C_{13}H_{12}O_4$. Krystallpulver (Bl., Th.). — Calciumsalz und Bariumsalz sind löslich in Wasser (Bl., Th.).

4. ***β-Methyl-δ-phenyl-α(oder β)-butylen-α.γ-dicarbonsäure, β-Methyl-α(oder γ)-benzyl-glutaconsäure*** $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2H$ oder $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H) : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Äthylester-nitril, γ-Methyl-α-phenyl-δ-cyan-β(oder γ)-butylen-β-carbonsäure-äthylester $C_{15}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$ oder $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CH_3) : CH \cdot CN$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten bei Einw. von 1 Mol Natriumäthylat auf β-Methyl-α-benzyl-γ-cyan-glutaconsäurediäthylester in Alkohol bei Zimmertemperatur (Bland, Thorpe, *Soc.* 101, 891). — Kp_{15}: 198°.

5. ***β-Methyl-δ-phenyl-γ-butylen-α.α-dicarbonsäure, [β-Benzal-isopropyl]-malonsäure, [α-Styryl-äthyl]-malonsäure*** $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO_2H)_2$.

[β′-Nitro-β-benzal-isopropyl]-malonsäuredimethylester, [β-Nitro-α-styryl-äthyl]-malonsäuredimethylester $C_{15}H_{17}O_6N = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(CH_2 \cdot NO_2) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Man läßt Cinnamalmalonsäuredimethylester auf eine Suspension der Natriumverbindung des Nitromethans in Methanol oder in einem Benzol-Methanol-Gemisch einwirken (Kohler, Engelbrecht, *Am. Soc.* 41, 767). — Platten (aus Methanol). F: 74—75°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol und Äther. — Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton erhält man Benzaldehyd und andere Produkte.

6. ***[Hydrindyl-(2)-methyl]-malonsäure, β-[Hydrindyl-(2)]-isobernsteinsäure*** $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$. *B.* Man erwärmt β-Brommethylhydrinden mit Natrium-malonester in Alkohol auf dem Wasserbad und verseift den entstandenen [Hydrindyl-(2)-methyl]-malonsäurediäthylester mit alkoh. Kalilauge (Kenner, *Soc.* 105, 2695). — Tafeln (aus Alkohol). F: 174°. — Beim Erhitzen auf 190° entsteht β-[Hydrindyl-(2)]-propionsäure. — Löslichkeit einiger Salze: K.

Diäthylester $C_{17}H_{22}O_4 = C_9H_9 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. o. — Flüssigkeit. Kp_{15}: 211° (Kenner, *Soc.* 105, 2695).

Dihydrazid $C_{13}H_{18}O_2N_4 = C_9H_9 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot NH \cdot NH_2)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 177° (Kenner, *Soc.* 105, 2695).

5. β-Äthyl-δ-phenyl-γ-butylen-α.α-dicarbonsäure, β-Äthyl-β-styryl-isobernsteinsäure $C_{14}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(CO_2H)_2$.

Monoamid $C_{14}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Bei 2-tägigem Erhitzen von β-Äthyl-β-styryl-isobernsteinsäuremononitril (s. u.) mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (Macleod, *Am.* 44, 349). — Prismen (aus Aceton). F: 165°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, schwer in siedendem Wasser, sehr wenig in Äther und Ligroin. — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in β-Styryl-n-valeriansäureamid über. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Sodalösung entsteht Benzoesäure.

Mononitril, β-Styryl-α-cyan-n-valeriansäure $C_{14}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei Einw. von 1 Mol hochkonzentrierter wäßriger Kalilauge auf β-Äthyl-β-styryl-isobernsteinsäureäthylesternitril (Macleod, *Am.* 44, 348). — Öl. — Geht bei 2-tägigem Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad in β-Äthyl-β-styryl-isobernsteinsäure-monoamid über. — $KC_{14}H_{14}O_2N$.

Äthylester-nitril, β-Styryl-α-cyan-n-valeriansäureäthylester $C_{16}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der stabilen Form des Cinnamalcyanessigsäureäthylesters bei Einw. von 2,5 Mol Äthylmagnesiumbromid in Äther (Macleod, *Am.* 44, 347). — Gelbes Öl. Kp_{20}: 220°.

6. Dicarbonsäuren $C_{16}H_{20}O_4$.

1. ***Cyclohexyl-benzyl-malonsäure*** $C_{16}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_{11})(CO_2H)_2$.

Äthylester-nitril, Cyclohexyl-benzyl-cyanessigsäureäthylester $C_{18}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_{11})(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Kp_{16}: 215—220° (Bayer & Co., D. R. P. 293163; *C.* 1916 II, 531; *Frdl.* 13, 800). — Beim Kochen mit Guanidinnitrat und Natriumäthylat in Alkohol und nachfolgenden Behandeln mit siedender 40%iger Schwefelsäure entsteht 5-Cyclohexyl-5-benzyl-barbitursäure.

2. ***1.2.2-Trimethyl-5-phenyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3), 5-Phenyl-camphersäure*** $C_{16}H_{20}O_4 = H_2C\langle \begin{matrix} CH(CO_2H)\cdot C(CH_3)_2 \\ CH(C_6H_5)\cdot C(CH_3)\cdot CO_2H \end{matrix}$ [1]). *B.* Aus Phenylcampherchinon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 387) bei andauernder Behandlung mit Kaliumpermanganat-Lösung (BREDT, *J. pr.* [2] **98**, 104). — F: 123,5°. — Geht bei der Destillation oder beim Behandeln mit Acetylchlorid in 5-Phenyl-camphersäureanhydrid (Syst. No. 2480) über.

6. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_4$.

1. Inden-dicarbonsäure-(1.2) $C_{11}H_8O_4 = \begin{matrix} CH_2—C\cdot CO_2H \\ C_6H_4\cdot C\cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Man verseift Inden-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester mit Essigsäure und etwas Salzsäure bei 100° (BOUGAULT, *C. r.* **159**, 746). — Krystalle. Zersetzt sich bei ca. 215° unter Bildung von Inden-carbonsäure-(2). Löslich in Alkohol und Aceton, fast unlöslich in Äther, Benzol und Eisessig. — Wird durch Zink und Essigsäure zu Hydrinden-dicarbonsäure-(1.2) reduziert. Liefert mit alkoh. Salzsäure den Diäthylester; bei Einw. von Äthyljodid auf das Kaliumsalz entsteht Inden-carbonsäure-(2)-äthylester.

Diäthylester $C_{15}H_{16}O_4 = C_9H_6(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei Einw. von konz. Schwefelsäure auf Benzyloxalessigsäurediäthylester (BOUGAULT, *C. r.* **159**, 746; v. AUWERS, *A.* **415**, 165). Beim Verestern von Inden-dicarbonsäure-(1.2) mit alkoh. Salzsäure (B.). — Voluminöse Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 78°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol, unlöslich in Petroläther (B.). — Liefert beim Erhitzen mit Essigsäure und etwas Salzsäure auf 100° Inden-dicarbonsäure-(1.2) (B.). Bei Einw. von Alkalien entsteht Inden-carbonsäure-(2) (B.; v. AU.).

2. Dicarbonsäuren $C_{12}H_{10}O_4$.

1. ***δ-Phenyl-α.γ-butadien-α.α-dicarbonsäure, Cinnamalmalonsäure*** $C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C(CO_2H)_2$ *(S. 912).* *B.* Aus Zimtaldehyd und Malonsäure in Wasser bei Gegenwart von Aminosäuren oder Eiweißstoffen bei 37° (DAKIN, *J. biol. Chem.* **7**, 54). — Absorptionsspektrum in Alkohol: STOBBE, *B.* **44**, 961; **45**, 3402. — Bei Einw. von polarisiertem Licht auf Cinnamalmalonsäure-Krystalle hängt die Geschwindigkeit der Umwandlung in 2.4-Diphenyl-cyclobutan-bis-methylenmalonsäure-(1.3) von dem Winkel ab, den die Krystallachse mit der Polarisationsebene bildet (PADOA, *R. A. L.* [5] **28** II, 375). Das Natriumsalz oder Kaliumsalz liefert in wäßr. Lösung bei Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium [γ-Phenyl-propyl]-malonsäure (BORSCHE, *B.* **45**, 622; PAAL, *B.* **45**, 2223). Bei Einw. von Brom in Gegenwart von Wasser erhält man das Dibromid der Cinnamalmalonsäure (S. 393) (ST., *B.* **45**, 3406). Liefert bei 240-stdg. Kochen mit Hydroxylamin in Methanol β-Amino-β-styryl-propionsäure (POSNER, ROHDE, *B.* **43**, 2675).

Dimethylester $C_{14}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C(CO_2\cdot CH_3)_2$ *(S. 912).* Liefert bei 6-tägiger Einw. von Hydroxylamin in Alkohol bei 0° eine Verbindung $C_{12}H_{22}O_7N_4$(?) (zersetzt sich bei ca. 72°; leicht löslich in Wasser und Alkohol) (POSNER, ROHDE, *B.* **43**, 2675). Gibt mit der Natriumverbindung des Nitromethans in Methanol oder in einem Benzol-Methanol-Gemisch [β'-Nitro-β-benzal-isopropyl]-malonsäuredimethylester (KOHLER, ENGELBRECHT, *Am. Soc.* **41**, 767).

Diisoamylester $C_{22}H_{30}O_4 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C(CO_2\cdot C_5H_{11})_2$. Kp_{12}: 212—214° (AUWERS, EISENLOHR, *J. pr.* [2] **84**, 91). $D_4^{19.5}$: 1,0870. $n_\alpha^{19.5}$: 1,6022; $n_D^{19.5}$: 1,6160; $n_\beta^{19.5}$: 1,6591.

Mononitril, β-Styryl-α-cyan-acrylsäure, Cinnamalcyanessigsäure, „Cinnamenylcyanacrylsäure" $C_{12}H_9O_2N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C(CN)\cdot CO_2H$ *(S. 913).* *B.* Man schüttelt eine wäßr. Lösung von bromessigsaurem Kalium mit Kaliumcyanid und Zimtaldehyd (CLARKE, FRANCIS, *B.* **44**, 274). Beim Erhitzen von cyanessigsaurem Natrium mit 1 Mol Zimtaldehyd auf 180° (REIMER, *Am.* **45**, 422). — Gibt beim Erwärmen mit $KHSO_3$-Lösung ein Additionsprodukt, das bei längerer Einw. von Salzsäure wieder Cinnamalcyanessigsäure liefert (MACLEOD, *Am.* **44**, 351). — Natriumsalz. Gelbe Tafeln. (R.).

---

[1]) Zur Konstitution vgl. indessen die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] veröffentlichten Arbeiten von NAMETKIN, KITSCHKIN, KURSSANOW (*J. pr.* [2] **124**, 144) und BREDT-SAVELSBERG (*B.* **65**, 4).

Methylester-nitril, β-Styryl-α-cyan-acrylsäuremethylester, Cinnamalcyanessigsäuremethylester $C_{12}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 913)*. *B.* Aus Cyanessigsäuremethylester und Zimtaldehyd in Gegenwart von Natriummethylat in Methanol (REIMER, *Am.* **45**, 424). Durch Einw. von Kaliummethylat auf Cinnamalcyanessigsäureäthylester in Methanol (R., KELLER, *Am.* **50**, 161). — Gelbe Krystalle (aus Methanol). F: 145° (R.). — Bei Einw. von Quecksilberlicht auf die feste Verbindung bei 35° entsteht 2.4-Diphenyl-cyclobutan-bis-methylencyanessigsäuremethylester-(1.3); diese Umwandlung erfolgt langsam auch im diffusen Tageslicht, schneller im Sonnenlicht (R.). In methylalkoholischer Lösung erhält man bei Bestrahlung mit Sonnenlicht 2.4-Diphenyl-cyclobutan-bis-methylencyanessigsäuremethylester-(1.3) und Benzaldehyd; in Benzol-Lösung tritt nur Oxydation und keine Polymerisation ein (R., K.). Liefert beim Schütteln mit 1 Mol Kaliumäthylat in Alkohol die labile Form des Cinnamalcyanessigsäureäthylesters (R., *Am.* **45**, 435).

Äthylester-nitril, β-Styryl-α-cyan-acrylsäureäthylester, Cinnamalcyanessigsäureäthylester $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$.

a) Stabile Form *(S. 913)*. *B.* Entsteht aus der labilen Form des Cinnamalcyanessigsäureäthylesters beim Schmelzen (REIMER, *Am.* **45**, 435). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 113°; leichter löslich in Methanol und Alkohol als die labile Form (R.; R., KELLER, *Am.* **50**, 163). — Bei Einw. von Sonnenlicht oder Quecksilberlicht auf festen Cinnamalcyanessigsäureäthylester erhält man δ-Phenyl-γ-benzal-α.η-dicyan-α.ζ-heptadien-α.η-dicarbonsäurediäthylester(?) und Benzaldehyd (R., *Am.* **45**, 427; R., K., *Am.* **50**, 161); beim Belichten in alkoholischer oder benzolischer Lösung mit Sonnenlicht entsteht neben Oxydationsprodukten die labile Form; im diffusen Tageslicht erhält man die labile Form höchstens in sehr geringer Menge (R., K.). Liefert mit Äthylmagnesiumbromid β-Äthyl-β-styryl-isobernsteinsäureäthylesternitril (S. 395); reagiert analog mit Phenylmagnesiumbromid (MACLEOD, *Am.* **44**, 347, 349). Bei nacheinanderfolgender Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid und Acetylchlorid in siedendem Äther entsteht eine Verbindung $C_{25}H_{21}O_2N$(?) (M., *Am.* **44**, 350).

b) Labile Form. *B.* Bei Einw. von 1 Mol Kaliumäthylat auf Cinnamalcyanessigsäuremethylester in Alkohol bei Zimmertemperatur (REIMER, *Am.* **45**, 435). Bei Einw. von Sonnenlicht auf die stabile Form des Cinnamalcyanessigsäureäthylesters in Alkohol oder Benzol (R., KELLER, *Am.* **50**, 163). — Strohgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 113° (unter Übergang in die stabile Form) (R.). Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton, löslich in Äther, unlöslich in Ligroin; ist in Methanol und Alkohol weniger löslich als die stabile Form (R.; R., K.). — Bei Einw. von Sonnenlicht auf die feste Verbindung entsteht quantitativ 2.4-Diphenyl-cyclobutan-bis-methylencyanessigsäureäthylester-(1.3) (R.; R., K.); beim Belichten in alkoh. Lösung erfolgt Oxydation (R., K.).

Propylester-nitril, β-Styryl-α-cyan-acrylsäurepropylester, Cinnamalcyanessigsäurepropylester $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Zimtaldehyd und Cyanessigsäurepropylester bei Gegenwart von Natriumpropylat in Propylalkohol (REIMER, KELLER, *Am.* **50**, 163). Man sättigt eine Lösung von Cinnamalcyanessigsäure in Propylalkohol mit Chlorwasserstoff (R., K.). Durch Einw. von 1 Mol Kaliumpropylat auf eine Lösung von 1 Mol Cinnamalcyanessigsäureäthylester in Propylalkohol (R., K.). — Orangegelbe Krystalle (aus Propylalkohol). F: 107°. Leicht löslich in Äther, Aceton, Benzol und Chloroform, löslich in Methanol, Alkohol und Propylalkohol, sehr wenig löslich in Ligroin. — Geht langsam im diffusen Tageslicht, schnell im Sonnenlicht in 2.4-Diphenyl-cyclobutan-bis-methylencyanessigsäurepropylester-(1.3) über.

Isopropylester-nitril, β-Styryl-α-cyan-acrylsäureisopropylester, Cinnamalcyanessigsäureisopropylester $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Zimtaldehyd und Cyanessigsäureisopropylester bei Gegenwart von Natriumisopropylat in Isopropylalkohol (REIMER, KELLER, *Am.* **50**, 165). — Citronengelbe Platten (aus Isopropylalkohol). F: 111—112°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton, löslich in kalten Alkoholen, Äther und Ligroin. — Geht bei Einw. von Sonnenlicht in 2.4-Diphenyl-cyclobutan-bis-methylencyanessigsäureisopropylester-(1.3) über; bei Einw. von Sonnenlicht auf die Lösung in Alkohol erhält man Benzaldehyd.

Isobutylester-nitril, β-Styryl-α-cyan-acrylsäureisobutylester, Cinnamalcyanessigsäureisobutylester $C_{16}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$.

a) Stabile Form. *B.* Man sättigt eine Lösung von Cinnamalcyanessigsäure in Isobutylalkohol mit Chlorwasserstoff (REIMER, KELLER, *Am.* **50**, 167). Entsteht aus der labilen Form des Cinnamalcyanessigsäureisobutylesters durch Kochen mit chlorwasserstoffhaltigem Isobutylalkohol (R., K.). — Citronengelbe Platten (aus Isobutylalkohol). F: 114°. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, leicht in heißem Methanol, Alkohol, Isobutylalkohol und Aceton, löslich in kaltem Äther. — Bei Einw. von Sonnenlicht entsteht 2.4-Diphenyl-cyclobutan-bis-methylencyanessigsäureisobutylester-(1.3).

b) Labile Form. *B.* Aus Zimtaldheyd und Cyanessigsäureisobutylester bei Gegenwart von Natriumisobutylat in Isobutylalkohol (R., K., *Am.* **50**, 168). — Gelbe Platten (aus Isobutylalkohol). F: 110—111°. Leicht löslich in heißen Alkoholen, Äther, Chloroform, Aceton und Benzol, schwer in Ligroin. — Geht beim Kochen mit chlorwasserstoffhaltigem Isobutylalkohol in die stabile Form über. Beim Belichten mit Sonnenlicht entsteht die Verbindung $C_{28}H_{24}O_4N_2$ (s. u.); beim Belichten der Lösung in Alkohol tritt Zersetzung ein.

Verbindung $C_{28}H_{24}O_4N_2$. Das Mol.-Gew. wurde ebullioskopisch in Benzol bestimmt. — *E.* s. o. — Nadeln (aus Alkohol). F: 114—115° (R., K., *Am.* **50**, 169). Leicht löslich in heißem Methanol, Alkohol und Isobutylalkohol und in Chloroform, Aceton und Benzol. — Zersetzt sich teilweise beim Umkrystallisieren aus Alkohol. Beim Belichten der alkoh. Lösung erhält man neben anderen Produkten Benzaldehyd. Liefert bei Oxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton bei 0° keine identifizierbaren Produkte.

2. ***Indenyl-(1)-malonsäure*** $C_{12}H_{10}O_4 = \begin{matrix}CH_2—CH\\ \vert \quad\quad \Vert \\ C_6H_4\cdot C\cdot CH(CO_2H)_2\end{matrix}$.

Mononitril, Indenyl-(1)-cyanessigsäure $C_{12}H_9O_2N = \begin{matrix}CH_2\cdot CH\\ \vert \quad\quad \Vert \\ C_6H_4\cdot C\cdot CH(CN)\cdot CO_2H\end{matrix}$.

B. Man verseift Indenyl-(1)-cyanessigsäureäthylester durch kurzes Kochen mit 4 n-NaOH (INGOLD, THORPE, *Soc.* **115**, 151). — Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 237° (MAQUENNEscher Block); schmilzt im Capillarrohr bei ca. 200° (Zers.). Schwer löslich in Äther und Wasser. — Beim Erhitzen auf 250° entsteht Indenyl-(1)-essigsäurenitril. — Natriumsalz. Krystalle.

Äthylester-nitril, Indenyl-(1)-cyanessigsäureäthylester $C_{14}H_{13}O_2N = C_9H_7\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man erwärmt α-Hydrindon mit 1 Mol Cyanessigsäureäthylester in Gegenwart von Diäthylamin auf 40° (INGOLD, THORPE, *Soc.* **115**, 150). — Nadeln (aus Alkohol). F: 104°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton, löslich in Äther. Wird aus alkal. Lösung durch Wasser abgeschieden. — Bei nacheinanderfolgender Umsetzung mit Natriumäthylat und Methyljodid in Alkohol entsteht α-[Indenyl-(1)]-α-cyan-propionsäureäthylester; reagiert analog mit anderen Alkyljodiden. — Beim Lösen in alkoh. Natriumäthylat-Lösung tritt eine tiefrote Färbung auf, die nach einigen Sekunden in Gelb übergeht.

3. ***Indenyl-(2)-malonsäure*** $C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_4{<}\begin{matrix}CH_2\\ CH\end{matrix}{>}C\cdot CH(CO_2H)_2$.

Äthylester-nitril, Indenyl-(2)-cyanessigsäureäthylester $C_{14}H_{13}O_2N = C_9H_7\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Hydrindon und 1 Mol Cyanessigester in Gegenwart von Diäthylamin unter schwacher Kühlung (INGOLD, THORPE, *Soc.* **115**, 157). — Nadeln (aus Alkohol). F: 116°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, kaltem Benzol, Chloroform und Aceton, schwer in Äther und Petroläther. Wird aus alkal. Lösung durch Mineralsäuren, CO_2 oder $NaHCO_3$, nicht aber durch Wasser abgeschieden. — Die alkal. Lösung färbt sich bei Einw. von Luft. Bei Einw. von wäßrigen oder alkoholischen Alkalien auf die Lösung in Alkohol oder beim Versetzen einer alkal. Lösung mit Säuren tritt eine vorübergehende Rotfärbung auf. — $NaC_{14}H_{12}O_2N$. Krystalle. Zersetzt sich im geschlossenen Gefäß unter Grünfärbung, ist an trockner Luft beständig. Die wäßr. Lösung ist orangefarben.

3. Dicarbonsäuren $C_{13}H_{12}O_4$.

1. ***Methyl-indenyl-(1)-malonsäure*** $C_{13}H_{12}O_4 = \begin{matrix}CH_2—CH\\ \vert \quad\quad \Vert \\ C_6H_4\cdot C\cdot C(CH_3)(CO_2H)_2\end{matrix}$.

Äthylester-nitril, α-[Indenyl-(1)]-α-cyan-propionsäureäthylester $C_{15}H_{15}O_2N = C_9H_7\cdot C(CH_3)(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man erhitzt Indenyl-(1)-cyanessigester mit Natriumäthylat und Methyljodid in Alkohol (INGOLD, THORPE, *Soc.* **115**, 152). — Würfel (aus Petroläther + Äther). F: 60°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther. — Beim Erwärmen mit Natriumäthylat in (wasserhaltigem?) Alkohol auf 30° entsteht α-[Indenyl-(1)]-propionsäurenitril.

2. ***Methyl-indenyl-(2)-malonsäure*** $C_{13}H_{12}O_4 = C_6H_4{<}\begin{matrix}CH_2\\ CH\end{matrix}{>}C\cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$.

Äthylester-nitril, α-[Indenyl-(2)]-α-cyan-propionsäureäthylester $C_{15}H_{15}O_2N = C_9H_7\cdot C(CH_3)(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Methyljodid auf eine Suspension der Natriumverbindung des Indenyl-(2)-cyanessigesters in Alkohol oder aus Indenyl-(2)-cyanessigester durch nacheinanderfolgende Behandlung mit Natriumäthylat und Methyljodid in Alkohol (INGOLD, THORPE, *Soc.* **115**, 158). — Prismen (aus Petroläther + wenig Äther). F: 56°. — Bei Einw. einer geringen Menge Natriumäthylat in (wasserhaltigem?) Alkohol bei 15° entsteht α-[Indenyl-(2)]-propionsäurenitril.

4. Äthyl-indenyl-(1)-malonsäure $C_{14}H_{14}O_4 = \begin{matrix} CH_2-CH \\ | \quad\quad || \\ C_6H_4\cdot C\cdot C(C_2H_5)(CO_2H)_2 \end{matrix}$.

Äthylester-nitril, α-[Indenyl-(1)]-α-cyan-buttersäureäthylester $C_{16}H_{17}O_2N = C_9H_7\cdot C(C_2H_5)(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man erhitzt Indenyl-(1)-cyanessigester mit Natriumäthylat und Äthyljodid in Alkohol (INGOLD, THORPE, *Soc.* **115**, 153). — Farbloses Öl. Kp_{25}: 200°. — Bei Einw. einer geringen Menge Natriumäthylat in (wasserhaltigem ?) Alkohol entsteht α-[Indenyl-(1)]-buttersäurenitril.

5. Dicarbonsäuren $C_{15}H_{16}O_4$.

1. ***Propyl-indenyl-(1)-malonsäure*** $C_{15}H_{16}O_4 = \begin{matrix} CH_2—CH \\ | \quad\quad || \\ C_6H_4\cdot C\cdot C(CH_2\cdot C_2H_5)(CO_2H)_2 \end{matrix}$.

Äthylester-nitril, α-[Indenyl-(1)]-α-cyan-n-valeriansäureäthylester $C_{17}H_{19}O_2N = C_9H_7\cdot C(CH_2\cdot C_2H_5)(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man erhitzt die Natriumverbindung des Indenyl-(1)-cyanessigesters mit Propyljodid in Alkohol (INGOLD, THORPE, *Soc.* **115**, 154). — Öl. Kp_{20}: 210°. — Bei Einw. einer geringen Menge Natriumäthylat in (wasserhaltigem ?) Alkohol entsteht α-[Indenyl-(1)]-n-valeriansäurenitril.

2. ***Isopropyl-indenyl-(1)-malonsäure*** $C_{15}H_{16}O_4 = \begin{matrix} CH_2—CH \\ | \quad\quad || \\ C_6H_4\cdot C\cdot C[CH(CH_3)_2](CO_2H)_2 \end{matrix}$

Äthylester-nitril, α-[Indenyl-(1)]-α-cyan-isovaleriansäureäthylester $C_{17}H_{19}O_2N = C_9H_7\cdot C[CH(CH_3)_2](CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man erhitzt die Natriumverbindung des Indenyl-(1)-cyanessigesters mit Isopropyljodid in Alkohol (INGOLD, THORPE, *Soc.* **115**, 154). — Prismen (aus Petroläther). F: 72°. Kp_{130}: 260°. — Ist gegen alkoh. Natriumäthylat-Lösung ziemlich beständig.

6. Isobutyl-indenyl-(1)-malonsäure $C_{16}H_{18}O_4 =$
$\begin{matrix} CH_2- CH \\ | \quad\quad || \\ C_6H_4\cdot C\cdot C[CH_2\cdot CH(CH_3)_2](CO_2H)_2 \end{matrix}$

Äthylester-nitril, α-[Indenyl-(1)]-α-cyan-isocapronsäureäthylester $C_{18}H_{21}O_2N = C_9H_7\cdot C[CH_2\cdot CH(CH_3)_2](CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man erhitzt die Natriumverbindung des Indenyl-(1)-cyanessigesters mit Isobutyljodid in Alkohol (INGOLD, THORPE, *Soc.* **115**, 156). — Gelbliches Öl. Kp_{40}: 260°. — Wird durch alkoh. Natriumäthylat-Lösung nicht verändert.

7. Isoamyl-indenyl-(1)-malonsäure $C_{17}H_{20}O_4 =$
$\begin{matrix} CH_2— CH \\ | \quad\quad || \\ C_6H_4\cdot C\cdot C[CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2](CO_2H)_2 \end{matrix}$

Äthylester-nitril, α-[Indenyl-(1)]-α-cyan-isoamylessigsäureäthylester $C_{19}H_{23}O_2N = C_9H_7\cdot C[CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2](CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man erhitzt die Natriumverbindung des Indenyl-(1)-cyanessigesters mit Isoamyljodid in Alkohol (INGOLD, THORPE, *Soc.* **115**, 156). — Fast farbloses Öl. Kp_{24}: 270°. — Wird durch alkoh. Natriumäthylat-Lösung nicht verändert.

7. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_4$.

1. Dicarbonsäuren $C_{12}H_8O_4$.

1. ***Naphthalin-dicarbonsäure-(1.2)*** $C_{12}H_8O_4 = C_{10}H_6(CO_2H)_2$ *(S. 917)*. *B.* Beim Kochen von 2(oder 1)-Isobutyryl-naphthalin-carbonsäure-(1 oder 2) mit Salpetersäure (D: 1,4) in Essigsäure (FREUND, FLEISCHER, *A.* **399**, 212). — Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Benzol, Ligroin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Dimethylester $C_{14}H_{12}O_4 = C_{10}H_6(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Naphthalin-dicarbonsäure-(1.2) und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (NOTO, *G.* **45** II, 126, 427). — Krystalle (aus Methanol). F: 80°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr wenig in Petroläther. — Liefert beim Erwärmen mit Essigester und Natrium auf dem Wasserbad 1.3-Dioxo-4.5-benzo-hydrinden.

2. ***Naphthalin-dicarbonsäure-(1.6)*** $C_{12}H_8O_4 = C_{10}H_6(CO_2H)_2$. *B.* Man destilliert das Kaliumsalz der 2-Cyan-naphthalin-sulfonsäure-(5) mit Kaliumcyanid im Kohlensäure-Strom und versetzt das entstandene Naphthalin-dicarbonsäure-(1.6)-dinitril durch Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (WEISSGERBER, KRUBER, *B.* 52, 354; Ges. f. Teerverwertung, D.R.P. 301079; *C.* 1917 II, 713; *Frdl.* 13, 209). In geringer Menge aus 1.6-Dimethyl-naphthalin durch Oxydation mit Kaliumferricyanid in Kalilauge bei 60° oder mit siedender verdünnter Salpetersäure (W., KR., *B.* 52, 352; G. f. T.). — Nadeln (aus Eisessig). F: 310°. Schwer löslich, außer in heißem Alkohol und heißem Eisessig.

Dimethylester $C_{14}H_{12}O_4 = C_{10}H_6(CO_2 \cdot CH_3)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 99° (WEISSGERBER, KRUBER, *B.* 52, 352).

Dinitril, 1.6-Dicyan-naphthalin $C_{12}H_6N_2 = C_{10}H_6(CN)_2$. *B.* s. o. bei Naphthalin-dicarbonsäure-(1.6). — Nadeln (aus Alkohol). F: 208—210° (WEISSGERBER, KRUBER, *B.* 52, 354; Ges. f. Teerverwertung, D.R.P. 301079; *C.* 1917 II, 713; *Frdl.* 13, 209). Schwer löslich in Alkohol.

3. ***Naphthalin-acarbonsäure-(1.8), Naphthalsäure*** $C_{12}H_8O_4 = C_{10}H_6(CO_2H)_2$ *(S. 918).* *B.* Entsteht neben anderen Produkten, wenn man das Alkoholat des Perinaphthindantrions-(1.2.3) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 478) mit Sodalösung kocht und auf das Reaktionsgemisch längere Zeit Luft einwirken läßt (ERRERA, AJON, *G.* 44 II, 96). — Von Anhydrid freie Naphthalsäure (aus alkal. Lösung frisch gefällt) gibt bei Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig Tetrahydronaphthalsäure (S. 393) (WILLSTÄTTER, JAQUET, *B.* 51, 775). — $CuC_{12}H_6O_4 + 4H_2O$. Hellblaue Nadeln (EPHRAIM, *B.* 51, 662). Sehr wenig löslich in Wasser. Wird oberhalb 100° wasserfrei und färbt sich dabei olivgrün. Wird durch siedendes Wasser zersetzt. Das wasserfreie Salz nimmt bei Zimmertemperatur 4 Mol NH_3 auf, bei —19° weitere 2 Mol. — $ZnC_{12}H_6O_4$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser (E.). Addiert bei Zimmertemperatur 2 Mol NH_3, bei —19° weitere 2 Mol.

Diäthylester $C_{16}H_{16}O_4 = C_{10}H_6(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ *(S. 919).* *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von naphthalsaurem Silber mit Äthyljodid auf 100° (WISLICENUS, PENNDORF, *B.* 45, 410). Beim Erhitzen von Naphthalsäuredimethylester mit Alkohol in Gegenwart einer geringen Menge Natriumäthylat (ERRERA, *G.* 41 I, 190). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 59° bis 60°; Kp_{19}: 238—239° (W., P.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert blau (W., P.).

4-Chlor-naphthalin-dicarbonsäure-(1.8), 4-Chlor-naphthalsäure $C_{12}H_7O_4Cl = C_{10}H_5Cl(CO_2H)_2$. *B.* Bei der Oxydation von 5-Chlor-acenaphthen mit $Na_2Cr_2O_7$ in Essigsäure (CROMPTON, CYRIAX, *C.* 1909 I, 1876). — Beim Erhitzen mit Natronkalk liefert das Calciumsalz Naphthalin und wenig α-Chlor-naphthalin, das Kupfersalz α-Chlor-naphthalin und wenig Naphthalin. Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd bei 250—260° entsteht 4-Oxy-naphthalsäure.

4. ***Naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)*** $C_{12}H_8O_4 = C_{10}H_6(CO_2H)_2$. *B.* Aus 3-Isobutyryl-naphthalin-carbonsäure-(2) beim Erhitzen mit Salpetersäure im Einschlußrohr auf 120° oder beim Kochen mit einem Salpetersäure-Essigsäure-Gemisch (FREUND, FLEISCHER, *A.* 399, 213). Beim Erwärmen von 3-Diäthylacetyl-naphthalin-carbonsäure-(2) oder 3-Diäthylmethylen-5.6-benzo-phthalid (Syst. No. 2467) mit einem Salpetersäure-Essigsäure-Gemisch (FR., FL., *A.* 402, 67, 68). — Säulen (aus Eisessig), Spieße (aus Wasser). F: 239—241° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Äther und heißem Eisessig, sehr wenig in Ligroin, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und kaltem Wasser. — Geht bei der Sublimation, beim Erhitzen auf 245—250° sowie bei Einw. von Thionylchlorid oder Phosphorpentachlorid in Naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)-anhydrid über. Das Ammoniumsalz geht bei 270° in Naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)-imid über. Die Säure gibt beim Kochen mit Anilin Naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)-phenylimid. Beim Schmelzen mit Resorcin und Lösen der Schmelze in Natronlauge entsteht eine rötliche, grün fluorescierende Lösung. — **Kupfersalz.** Grüne Spieße.

2. Allyl-indenyl-(1)-malonsäure $C_{15}H_{14}O_4$ =

CH_2-CH

$C_6H_4 \cdot \overset{\|}{C} \cdot C(CH_2 \cdot CH:CH_2)(CO_2H)_2$

Äthylester-nitril, Allyl-indenyl-(1)-cyanessigsäure-äthylester $C_{17}H_{17}O_2N = C_9H_7 \cdot C(CH_2 \cdot CH:CH_2)(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Indenyl-(1)-cyanessigester, Natriumäthylat und Allyljodid in siedendem Alkohol (INGOLD, THORPE, *Soc.* 115, 155). — Krystalle (aus Petroläther + wenig Äther). F: 65°. — Bei Einw. einer geringen Menge Natriumäthylat in (wasserhaltigem?) Alkohol entsteht Allyl-indenyl-(1)-essigsäurenitril.

8. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_4$.

1. Dicarbonsäuren $C_{14}H_{10}O_4$.

1. ***Diphenyl-dicarbonsäure-(2.2'), Diphensäure*** $C_{14}H_{10}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 922).* *B.* [Aus diazotierter Anthranilsäure... (VORLÄNDER, F. MEYER, *A.* **320**, 138]; vgl. a. Organic Syntheses 7 [New York 1927], S. 30). Bei Einw. von Luft auf eine Suspension von Phenanthrenchinon in Benzolkohlenwasserstoffen im Sonnenlicht (BENRATH, v. MEYER, *B.* **45**, 2707). — Die gesättigte wäßrige Lösung ist bei 25° 0,0052 n (KNOX, RICHARDS, *Soc.* **115**, 516). Löslichkeit in Salzsäure verschiedener Konzentration: K., R. — Gibt bei der Destillation mit Calciumoxyd Fluorenon und eine geringe Menge Rubicen (Ergw. Bd. V, S. 385) (PUMMERER, *B.* **45**, 295; vgl. FITTIG, OSTERMAYER, *A.* **166**, 372; F., SCHMITZ, *A.* **193**, 117; KERP, *B.* **29**, 228; STOBBE, *B.* **44**, 1481).

4-Chlor-diphensäure $C_{14}H_9O_4Cl = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$ *(S. 924).* F: 240° (J. SCHMIDT, SAUER, *B.* **44**, 3251). Sehr wenig löslich in Wasser. — Schmeckt sehr bitter.

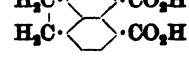
x.x-Dibrom-diphensäure $C_{14}H_8O_4Br_2 = C_{12}H_6Br_2(CO_2H)_2$. *B.* Aus x.x-Dibrom-phenanthrenchinon (F: 288°) durch Oxydation mit Chromschwefelsäure (I. G. Farbenind. A.-G., Priv.-Mitt.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 308°.

4-Chlor-x.x-dinitro-diphensäure $C_{14}H_7O_8N_2Cl = (O_2N)_2C_{12}H_5Cl(CO_2H)_2$. *B.* Aus 2-Chlor-x.x-dinitro-phenanthrenchinon beim Kochen mit Chromschwefelsäure (J. SCHMIDT, SAUER, *B.* **44**, 3252). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 269°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, kaum löslich in Wasser.

2. ***Diphenyl-dicarbonsäure-(4.4')*** $C_{14}H_{10}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

2.3'-Dinitro-diphenyl-dicarbonsäure-(4.4')-dinitril, 2.3'-Dinitro-4.4'-dicyan-diphenyl $C_{14}H_6O_4N_4 = NC \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$ [1]). *B.* Aus diazotiertem 2.3'-Dinitro-benzidin und Kaliumcuprocyanid (CAIN, COULTHARD, MICKLETHWAIT, *Soc.* **103**, 2082). — Braunes Pulver (aus Benzol). F: 190—192° (Zers.).

3. ***Acenaphthen-dicarbonsäure-(5.6)*** $C_{14}H_{10}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kocht Acenaphthen-dicarbonsäure-(5.6)-anhydrid (Syst. No. 2483) mit 10%iger Natronlauge (FREUND, FLEISCHER, *A.* **399**, 223). — Weißer Niederschlag. Sehr wenig löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform und Wasser. — Geht beim Erhitzen in das Anhydrid über. Bei Oxydation mit Kaliumpermanganat in Natronlauge auf dem Wasserbad entsteht Naphthalin-tetracarbonsäure-(1.4.5.8). — Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert blau. — Ammoniumsalz. Tafeln. F: 283°. — Bariumsalz. Nadeln. Schwer löslich in Wasser.



2. Dicarbonsäuren $C_{15}H_{12}O_4$.

1. ***Diphenylmethan-a.a-dicarbonsäure, Diphenylmalonsäure*** $C_{15}H_{12}O_4 = (C_6H_5)_2C(CO_2H)_2$.

Dimethylester $C_{17}H_{16}O_4 = (C_6H_5)_2C(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von Diphenylmalonylchlorid mit Methanol (STAUDINGER, GÖHRING, SCHÖLLER, *B.* **47**, 43). — Krystalle (aus Methanol). F: 94—95°.

Äthylester-chlorid $C_{17}H_{15}O_3Cl = (C_6H_5)_2C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot COCl$. *B.* Man erhitzt Diphenylketen mit Oxalsäureäthylesterchlorid in einer Kohlensäureatmosphäre im Einschlußrohr auf 100° (STAUDINGER, GÖHRING, SCHÖLLER, *B.* **47**, 45). — Krystalle (aus Petroläther). F: 74° bis 75°.

Dichlorid, Diphenylmalonylchlorid $C_{15}H_{10}O_2Cl_2 = (C_6H_5)_2C(COCl)_2$. *B.* Aus Diphenylketen bei Einw. von Oxalylchlorid oder beim Erhitzen mit Phosgen unter Luftausschluß im Einschlußrohr auf 120—130° (STAUDINGER, GÖHRING, SCHÖLLER, *B.* **47**, 43, 44). Bei 20-stdg. Erhitzen von Diazodesoxybenzoin (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 395) mit Phosgen auf 130° (ST., *B.* **49**, 1973). — Krystalle (aus Petroläther). F: 51,5—52,5°; Kp_{12}: 183—184° (ST., G., SCH.). — Reagiert sehr langsam mit Wasser (ST., G., SCH.). Bei Einw. von alkoh. Natronlauge entsteht Diphenylessigsäure (ST., G., SCH.).

Dibromid, Diphenylmalonylbromid $C_{15}H_{10}O_2Br_2 = (C_6H_5)_2C(COBr)_2$. *B.* Man erhitzt Diphenylketen mit Oxalylbromid in einer Kohlensäureatmosphäre im Einschlußrohr auf 100° (STAUDINGER, GÖHRING, SCHÖLLER, *B.* **47**, 44). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 88—90°. Löslich in Äther.

[1]) Zur Formulierung des Ausgangsmaterials vgl. *Hptw.* Bd. XIII, S. 236.

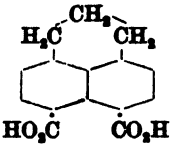
2. ***Diphenylmethan-dicarbonsäure-(4.4')*** $C_{15}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 929).* *B.* Das Dichlorid entsteht aus Diphenylmethan und Oxalylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff unter anfänglicher Kühlung (LIEBERMANN, *B.* 45, 1208). — Sublimiert in Nadeln. F: 334—336°. Löslich in warmem Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Äther und Benzol.

Dimethylester $C_{17}H_{16}O_4 = CH_3(C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$. Nadeln (aus Methanol). F: 81—82° (LIEBERMANN, *B.* 45, 1208).

Diphenyldichlormethan-dicarbonsäure-(4.4')-dimethylester $C_{17}H_{14}O_4Cl_2 = CCl_2(C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Benzophenon-dicarbonsäure-(4.4')-dimethylester und Phosphorpentachlorid bei 150° (STAUDINGER, CLAR, CZAKO, *B.* 44, 1645). — Nadeln (aus Petroläther). F: 73°. — Beständig gegen kaltes Wasser und heißes Methanol sowie gegen Zink in siedender ätherischer Lösung.

Diphenyldichlormethan-dicarbonsäure-(4.4')-dichlorid $C_{15}H_8O_2Cl_4 = CCl_2(C_6H_4 \cdot COCl)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Benzophenon-dicarbonsäure-(4.4')-dichlorid mit 1 Mol Phosphorpentachlorid oder von Benzophenon-dicarbonsäure-(4.4') mit 3 Mol Phosphorpentachlorid auf 140° (STAUDINGER, CLAR, *B.* 44, 1632). — Krystalle (aus Petroläther). F: 78°. — Zersetzt sich an feuchter Luft erst im Laufe einiger Wochen. Ist gegen Zink und Silber in siedendem Äther oder Essigester beständig. Gibt mit Anilin Benzophenon-dicarbonsäure-(4.4')-dianilid.

3. ***1.8-Trimethylen-naphthalin-dicarbonsäure-(4.5), Peri-trimethylennaphthalsäure*** $C_{15}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Anhydrid (Syst. No. 2483) entsteht beim Kochen von Pyrensäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor; man erwärmt es mit 0,1 n-Kalilauge (LANGSTEIN, *M.* 31, 866). — Weißer Niederschlag. Leicht löslich in Ammoniak und Sodalösung. — Kaliumsalz. Fluoresciert in Lösung grün. — Bariumsalz. Gelblich. Gibt bei Destillation mit Calciumoxyd Peri-trimethylennaphthalin (Ergw. Bd. V, S. 280).



3. Dicarbonsäuren $C_{16}H_{14}O_4$.

1. ***α,β-Diphenyl-äthan-α,β-dicarbonsäure, Dibenzyl-α,α'-dicarbonsäure, α,α'-Diphenyl-bernsteinsäure*** $C_{16}H_{14}O_4 = HO_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

a) ***d-α,α'-Diphenyl-bernsteinsäure*** $C_{16}H_{14}O_4 = HO_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-α,α'-Diphenyl-bernsteinsäure über das Brucinsalz (WREN, STILL, *Soc.* 107, 449). Entsteht in geringer Menge bei Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf linksdrehende Phenylchloressigsäure (MCKENZIE, DREW, MARTIN, *Soc.* 107, 32). — Nadeln (aus Benzol oder Wasser). Hygroskopisch (WR., ST.). Sintert bei 170—171°, schmilzt bei 211,5° (McK., DR., M.); schmilzt bei 179—180°, erstarrt dann wieder und schmilzt erneut bei 212—214° (WR., ST.). $[\alpha]_D^{15}$: +348° (in Alkohol; c = 1,1) (McK., DR., M.); $[\alpha]_D^{16}$: +369,2° (in Methanol; c = 1,8); $[\alpha]_D^{16.5}$: +369,7° (in Alkohol; c = 2,3); $[\alpha]_D^{15}$: +397,9° (in Aceton; c = 2,3); $[\alpha]_D^{15}$: +403,0° (in Essigester; c = 1,5) (WR., ST.). Leicht löslich in kaltem Methanol, Alkohol, Äther und Essigester, schwer in siedendem Benzol (WR., ST.); schwer löslich in siedendem Wasser (McK., DR., M.; WR., ST.). — Wird beim Erhitzen mit Kalilauge auf dem Wasserbad nicht verändert (WR., ST., *Soc.* 107, 1455). Beim Erhitzen mit l-Menthol und Chlorwasserstoff auf 120° erhält man d-α,α'-Diphenyl-bernsteinsäuremono-l-menthylester und geringe Mengen meso-α,α'-Diphenyl-bernsteinsäure-di-l-menthylester (WR., ST., *Soc.* 111, 514, 521). Beim Erwärmen mit Acetylchlorid auf 30° oder mit Thionylchlorid auf 60° entsteht d-α,α'-Diphenyl-bernsteinsäureanhydrid (Syst. No. 2483) (WR., ST., *Soc.* 107, 1458). — $BaC_{16}H_{12}O_4 + 5H_2O$. Prismen (aus Wasser) (WR., ST., *Soc.* 107, 1452). 330 g Wasser lösen bei 7° 1 g wasserfreies Salz. Beim Erhitzen auf 100—105° entweichen 4 Mol Wasser, das letzte Mol entweicht erst bei 200—210°.

Dimethylester $C_{18}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Blättchen (aus Methanol). F: 165—166° (WREN, STILL, *Soc.* 107, 1452). $[\alpha]_D^{15.5}$: +341,9° (in Aceton; c = 1,1); $[\alpha]_D^{15.5}$: +376,8° (in Chloroform; c = 1,1). Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigester und siedendem Benzol, löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff, siedendem Alkohol und siedendem Petroläther.

Monoäthylester $C_{18}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. — $NaC_{18}H_{17}O_4 + 4H_2O$. Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 170° (WREN, STILL, *Soc.* 107, 1456). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

Diäthylester $C_{20}H_{22}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. F: 104—105° (WREN, STILL, *Soc.* 107, 1456). $[\alpha]_D^{15.5}$: +305,5° (in Chloroform; c = 2,1); $[\alpha]_D^{15.5}$: +281,3° (in Methanol; c = 0,8); $[\alpha]_D^{15}$: +279,4° (in Aceton; c = 2,1); $[\alpha]_D^{15}$: +294,9° (in Essigester; c = 3,7) (WR., ST.). — Liefert bei 2-stdg. Kochen mit überschüssiger wäßrig-alkoholischer

Kalilauge d-*a.a'*-Diphenyl-bernsteinsäure und eine geringe Menge meso-*a.a'*-Diphenyl-bernsteinsäure (WR., ST., *Soc.* 107, 1454). Bei 4-stdg. Erhitzen mit ca. 1,2 Mol wäßrig-alkoholischer Kalilauge geht der unverseifte Anteil in meso-*a.a'*-Diphenyl-bernsteinsäurediäthylester über (WR., *Soc.* 113, 213).

Mono-l-menthylester $C_{36}H_{32}O_4 = HO_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Beim Erhitzen von d-*a.a'*-Diphenyl-bernsteinsäure mit l-Menthol und Chlorwasserstoff auf 115—120° (WREN, STILL, *Soc.* 111, 522). — Nadeln (aus Petroläther). F: 144—145°. $[\alpha]_D^{16}$: +179,5° (in Aceton; c = 1,6). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

b) ***l-a.a'-Diphenyl-bernsteinsäure*** $C_{16}H_{14}O_4 = HO_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-*a.a'*-Diphenyl-bernsteinsäure über das Brucinsalz (WREN, STILL, *Soc.* 107, 450). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei 176—177°, erstarrt dann wieder und schmilzt erneut bei 211,5—214°. $[\alpha]_D^{16}$: —368,9° (in Alkohol; c = 2,3).

Dimethylester $C_{18}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. F: 165—166° (WREN, STILL, *Soc.* 107, 1453). $[\alpha]_D^{15.5}$: —431,8° (in Tetrachlorkohlenstoff; c = 1,3); $[\alpha]_D^{15.5}$: —342,1° (in Aceton; c = 1,4); $[\alpha]_D^{14.5}$: —365,3° (in Essigester; c = 1,6) (WR., ST.). — Beim Erhitzen mit überschüssiger methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung auf 55—65° erhält man meso-*a.a'*-Diphenyl-bernsteinsäuredimethylester; auch beim Kochen mit ca. 1 Mol wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge geht der unverseifte Anteil in den meso-Ester über (WR., *Soc.* 113, 214).

Monoäthylester $C_{18}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Krystallpulver (aus Petroläther). F: 113,5—114,5° (WREN, STILL, *Soc.* 107, 1456). $[\alpha]_D^{16}$: —386,4° (in Tetrachlorkohlenstoff; c = 0,6); $[\alpha]_D^{15.5}$: —315,6° (in Alkohol; c = 0,5); $[\alpha]_D^{15.5}$: —328,7° (in Aceton; c = 1,4). Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Alkohol.

Diäthylester $C_{20}H_{22}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Tafeln (aus Alkohol). F: 104—105° (WREN, STILL, *Soc.* 107, 1455). $[\alpha]_D^{15.5}$: —357,4° (in Tetrachlorkohlenstoff; c = 1,6); $[\alpha]_D^{15.4}$: —287,6° (in Alkohol; c = 0,7), —279,7° (in Aceton; c = 1,4); leicht löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Aceton, Essigester, Benzol und siedendem Alkohol, löslich in siedendem Petroläther (WR., ST.). — Bei längerer Einw. von überschüssigem Natriumäthylat in Alkohol zuerst bei 50°, dann bei Zimmertemperatur entsteht meso-*a.a'*-Diphenyl-bernsteinsäurediäthylester (WR., *Soc.* 113, 213).

Mono-l-menthylester $C_{36}H_{32}O_4 = HO_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Beim Erhitzen von l-*a.a'*-Diphenyl-bernsteinsäure mit l-Menthol und Chlorwasserstoff auf 115° bis 120° (WREN, STILL, *Soc.* 111, 521). — Nadeln mit 1 Mol Alkohol (aus Alkohol). F: 158,5° bis 159,5°. $[\alpha]_D^{15}$ (alkoholfrei): —266,9° (in Aceton; c = 1,3); $[\alpha]_D^{15.5}$ (alkoholfrei): —315,4° (in Benzol; c = 2,1). Leicht löslich in Aceton, Benzol und Äther. — Liefert beim Kochen mit Thionylchlorid Diphenyl-maleinsäureanhydrid (Syst. No. 2484) (WR., ST., *Soc.* 111, 525).

Di-l-menthylester $C_{46}H_{58}O_4 = C_{10}H_{19} \cdot O_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Beim Erhitzen von l-*a.a'*-Diphenyl-bernsteinsäure mit l-Menthol und Chlorwasserstoff auf 115° bis 120° (WREN, STILL, *Soc.* 111, 520). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160—161°. $[\alpha]_D^{15.5}$: —214,8° (in Aceton; c = 1,7), —243,2° (in Benzol; c = 2,5); $[\alpha]_D^{15.4}$: —224,3° (in Chloroform; c = 1,7); $[\alpha]_D^{15}$: —239,5° (in Äthylenbromid; c = 1,7). Leicht löslich in Chloroform, Petroläther, Aceton und Benzol.

c) ***dl-a.a'-Diphenyl-bernsteinsäure, niedrigerschmelzende a.a'-Diphenyl-bernsteinsäure.*** „*a*-Dibenzyldicarbonsäure" $C_{16}H_{14}O_4 = HO_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ *(S. 930)*. *B.* Der Diäthylester entsteht neben größeren Mengen meso-*a.a'*-Diphenyl-bernsteinsäurediäthylester beim Behandeln von Phenylessigsäureäthylester mit Jod und Natriumäthylat in Äther (WREN, STILL, *Soc.* 107, 446). dl-*a.a'*-Diphenyl-bernsteinsäure entsteht in geringer Menge neben meso-*a.a'*-Diphenyl-bernsteinsäure und anderen Produkten bei Einw. von Methylmagnesiumjodid auf dl-Phenylchloressigsäure oder von Phenylmagnesiumbromid auf dl-Phenylchloressigsäure oder dl-Phenylbromessigsäure (MCKENZIE, DREW, MARTIN, *Soc.* 107, 29). Entsteht neben der meso-Form beim Erhitzen von 3-[p-Dimethylamino-phenylimino]-1.2-diphenyl-cyclopentandion-(4.5) mit konz. Salzsäure auf 130—140° (RUHEMANN, NAUNTON, *Soc.* 101, 50). {Bildet sich aus der höherschmelzenden Säure ... Barytwasser auf 200° (REI.)} oder durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (WREN, STILL, *Soc.* 111, 1025; vgl. HELL, WEINEWEIG, *B.* 28, 2450). — Schmilzt bei 183°, erstarrt dann wieder und schmilzt erneut bei 220—221° (WR., ST.; R., N.); schmilzt bei 181—183°, nach dem Wiedererstarren bei 219—221° (McK., DR., M.).

Monomethylester $C_{17}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man erwärmt dl-*a.a'*-Diphenyl-bernsteinsäureanhydrid (Syst. No. 2483) mit Methanol auf 40° (WREN, WILLIAMS, *Soc.* 113, 836). — Krystalle (aus Methanol). F: 196—198°. Löslich in Äther, schwer löslich in Benzol. — $NaC_{17}H_{15}O_4$. Prismen mit ca. $4H_2O$ (aus Wasser).

Dimethylester $C_{18}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Entsteht beim Kochen von meso-*a.a'*-Diphenyl-bernsteinsäuredimethylester mit 0,5 Mol wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge oder beim Erwärmen mit Natriummethylat in Methanol auf 60° (WREN, STILL, *Soc.* 111, 1024). — Blättchen (aus Methanol). F: 173,5—174° (WR., ST., *Soc.* 107, 1453). Leicht löslich in Chloroform, löslich in Aceton, Essigester, Benzol, siedendem Alkohol und siedendem Petroläther, schwer löslich in siedendem Äther. — Beim Kochen mit ca. 1 Mol wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge oder beim Erwärmen mit Natriummethylat in Methanol auf 50—60° entsteht meso-*a.a'*-Diphenyl-bernsteinsäuredimethylester (WR., ST., *Soc.* 111, 1023).

Monoäthylester $C_{18}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 931)*. *B.* Aus dl-*a.a'*-Diphenyl-bernsteinsäure, Alkohol und Schwefelsäure (WREN, WILLIAMS, *Soc.* 113, 835). Aus dl-*a.a'*-Diphenyl-bernsteinsäureanhydrid bei 3-tägiger Einw. von Alkohol (WR., WI., *Soc.* 113, 836). — Nadeln (aus Alkohol). F: 170—171°. Leicht löslich in Äther, löslich in Benzol, schwer in Petroläther. — $NaC_{18}H_{17}O_4 + 4H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 180°. Schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_{18}H_{17}O_4)_2 + 2H_2O$. Krystalle (aus Wasser).

Diäthylester $C_{20}H_{22}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 931)*. *B.* Aus meso-*a.a'*-Diphenyl-bernsteinsäurediäthylester beim Kochen mit ca. 0,5 Mol wäßrig-alkoholischer Kalilauge oder beim Erwärmen mit Natriumäthylat in Alkohol auf 70° (WREN, STILL, *Soc.* 111, 1023). — Krystalle (aus Petroläther). F: 82—83,5° (korr.) (WR., ST., *Soc.* 107, 447). — Beim Kochen mit ca. 1 Mol wäßrig-alkoholischer Kalilauge oder bei Einw. von Natriumäthylat in heißem Alkohol oder in kaltem Äther entsteht meso-*a.a'*-Diphenyl-bernsteinsäurediäthylester (WR., ST., *Soc.* 111, 1021).

Mono-l-menthylester $C_{26}H_{32}O_4 = HO_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus gleichen Mengen der Mono-l-menthylester der d-*a.a'*-Diphenyl-bernsteinsäure und der l-*a.a'*-Diphenyl-bernsteinsäure in Aceton bei Zimmertemperatur (WREN, STILL, *Soc.* 111, 523). — Nadeln (aus Petroläther). F: 134—135°. $[\alpha]_D^{16}$: —44,0° (in Aceton; c = 1,5). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Dinitril, dl-*a.a'*-Diphenyl-bernsteinsäure-dinitril, niedrigerschmelzendes *a.a'*-Dicyan-dibenzyl $C_{16}H_{12}N_2 = NC \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ *(S. 931)*. *B.* Entsteht neben meso-*a.a'*-Diphenyl-bernsteinsäuredinitril bei Einw. von Sonnenlicht auf ein Gemisch aus Benzyleyanid und Benzophenon (PATERNÒ, *G.* 44 I, 256).

d) ***meso-a.a'-Diphenyl-bernsteinsäure, höherschmelzende a.a'-Diphenyl-bernsteinsäure*** **„β-Dibenzyldicarbonsäure"** $C_{16}H_{14}O_4 = HO_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ *(S. 932)*. *B.* Der Diäthylester entsteht neben dem Diäthylester der dl-*a.a'*-Diphenyl-bernsteinsäure beim Behandeln von Phenylessigsäureäthylester mit Jod und Natriumäthylat in Äther (WREN, STILL, *Soc.* 107, 446; vgl. a. KOMNENOS, *A.* 375, 255); man verseift den Diäthylester durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Einschlußrohr auf 200° (WR., ST.). meso-*a.a'*-Diphenyl-bernsteinsäure entsteht neben dl-*a.a'*-Diphenyl-bernsteinsäure und anderen Produkten bei Einw. von Methylmagnesiumjodid auf dl-Phenylchloressigsäure oder bei Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf l-Phenylchloressigsäure, dl-Phenylchloressigsäure oder dl-Phenylbromessigsäure (MCKENZIE, DREW, MARTIN, *Soc.* 107, 29, 31). meso-*a.a'*-Diphenyl-bernsteinsäure entsteht bei Einw. von Kohlendioxyd auf die *a.a'*-Dinatrium-Verbindung des Dibenzyls (Syst. No. 2357) (SCHLENK, APPENRODT, MICHAEL, THAL, *B.* 47, 476). Bei der Oxydation des Natriumsalzes der höherschmelzenden Form des *a.δ*-Dinitro-*β.γ*-diphenyl-butans mit Kaliumpermanganat in Wasser (SONN, SCHELLENBERG, *B.* 50, 1517). Entsteht neben der dl-Form beim Erhitzen von 3-[p-Dimethylamino-phenylimino]-1.2-diphenyl-cyclopentandion-(4.5) mit konz. Salzsäure auf 130—140° (RUHEMANN, NAUNTON, *Soc.* 101, 50). — F: 227° (SCHL., A., M., TH.), 228—230° (MCK., D., M.), 229—230° (WR., ST.), 242° (S., SCH.), 252° (R., N.). — Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge entsteht dl-*a.a'*-Diphenyl-bernsteinsäure (WREN, STILL, *Soc.* 111, 1025).

Dimethylester $C_{18}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus meso-*a.a'*-Diphenyl-bernsteinsäure und Methanol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (WREN, STILL, *Soc.* 107, 1452). Aus dl-*a.a'*-Diphenyl-bernsteinsäuredimethylester beim Kochen mit ca. 1 Mol wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge oder beim Erwärmen mit Natriummethylat in Methanol auf 50—60° (WR., ST., *Soc.* 111, 1023). — Nadeln (aus Alkohol). F: 219—220° (WR., ST., *Soc.* 111, 1023). Leicht löslich in Chloroform und siedendem Benzol, löslich in Aceton und Essigester, schwer löslich in siedendem Methanol, Alkohol und Äther, sehr wenig in siedendem Petroläther (WR., ST., *Soc.* 107, 1454). — Beim Kochen mit ca. 0,5 Mol wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge oder beim Erwärmen mit Natriummethylat in Methanol auf 60° entsteht dl-*a.a'*-Diphenyl-bernsteinsäuredimethylester (WR., ST., *Soc.* 111, 1024).

meso-*a*-*a'*-Diphenyl-bernsteinsäuredimethylester[1]) ist vermutlich auch die Verbindung vom Schmelzpunkt 210°, die KOMNENOS (*A.* 375, 257) bei Einw. von Jod und Natriummethylat auf Phenylessigsäureäthylester in Methanol + Äther erhielt.

Monoäthylester $C_{18}H_{18}O_4 = HO_2C{\cdot}CH(C_6H_5){\cdot}CH(C_6H_5){\cdot}CO_2{\cdot}C_2H_5$. *B.* Aus meso-*a.a'*-Diphenyl-bernsteinsäure und alkoh. Schwefelsäure (WREN, WILLIAMS, *Soc.* 113, 834). — Nadeln mit $^1/_2H_2O$ (aus verd. Alkohol und Benzol). F: 174,5—175°. Leicht löslich in Chloroform, Äther und heißem Alkohol.

Diäthylester $C_{20}H_{22}O_4 = C_2H_5{\cdot}O_2C{\cdot}CH(C_6H_5){\cdot}CH(C_6H_5){\cdot}CO_2{\cdot}C_2H_5$ *(S. 932)*. *B.* Entsteht neben dl-*a.a'*-Diphenyl-bernsteinsäurediäthylester aus Phenylessigsäureäthylester, Jod und Natriumäthylat in Äther (WREN, STILL, *Soc.* 107, 446; vgl. a. KOMNENOS, *A.* 375, 255). Entsteht aus dl-*a.a'*-Diphenyl-bernsteinsäurediäthylester beim Kochen mit ca. 1 Mol wäßrig-alkoholischer Kalilauge oder bei Einw. von Natriumäthylat in heißem Alkohol oder in kaltem Äther (WREN, STILL, *Soc.* 111, 1021). Beim Erwärmen von l-*a.a'*-Diphenyl-bernsteinsäurediäthylester mit ca. 1 Mol Natriumäthylat in Alkohol auf 50° oder beim Erwärmen von d-*a.a'*-Diphenyl-bernsteinsäurediäthylester mit einer zur Verseifung nicht ausreichenden Menge wäßrig-alkoholischer Kalilauge (WR., *Soc.* 113, 213). — F: 140—141° (korr.) (WR., ST., *Soc.* 107, 447). — Geht beim Kochen mit ca. 0,5 Mol wäßrig-alkoholischer Kalilauge oder beim Erwärmen mit Natriumäthylat in Alkohol auf 70° teilweise in dl-*a.a'*-Diphenyl-bernsteinsäurediäthylester über (WR., ST., *Soc.* 111, 1023).

Di-l-menthylester $C_{36}H_{50}O_4 = C_{10}H_{19}{\cdot}O_2C{\cdot}CH(C_6H_5){\cdot}CH(C_6H_5){\cdot}CO_2{\cdot}C_{10}H_{19}$. Nadeln (aus Alkohol). F: 178—179° (WREN, STILL, *Soc.* 111, 531). $[\alpha]_D^{19.7}$: —77,1° (in Chloroform; c = 1,3); $[\alpha]_D^{15.5}$: —67,6° (in Äthylenbromid; c = 1,2); $[\alpha]_D^{15}$: —91,7° (in Benzol; c = 1,0); $[\alpha]_D^{15.5}$: —68,5° (in Aceton; c = 1,5). Leicht löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol, schwer in siedendem Petroläther und kaltem Aceton.

Dinitril, meso-*a.a'*-Diphenyl-bernsteinsäuredinitril, höherschmelzendes *a.a'*-Dicyan-dibenzyl $C_{16}H_{12}N_2 = NC{\cdot}CH(C_6H_5){\cdot}CH(C_6H_5){\cdot}CN$ *(S. 932)*. *B.* Entsteht neben dl-*a.a'*-Diphenyl-bernsteinsäuredinitril bei Einw. von Sonnenlicht auf ein Gemisch aus Benzylcyanid und Benzophenon (PATERNÒ, *G.* 44 I, 256).

2. ***Dibenzyl-2.a-dicarbonsäure, β-Phenyl-a-[2-carboxy-phenyl]-äthan-a-carbonsäure, β-Phenyl-a-[2-carboxy-phenyl]-propionsäure, a-Benzyl-homophthalsäure*** $C_{16}H_{14}O_4 = HO_2C{\cdot}C_6H_4{\cdot}CH(CH_2{\cdot}C_6H_5){\cdot}CO_2H$ *(S. 933)*. *B.* Man erwärmt die Kaliumverbindung des Homophthalsäurediäthylesters mit Benzylbromid in Äther und verseift den entstandenen *a*-Benzyl-homophthalsäurediäthylester (DIECKMANN, *B.* 47, 1431). Aus *a*-Benzal-homophthalsäure durch Reduktion mit Natriumamalgam (D., *B.* 47, 1432). — Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 164°[2]). Schwer löslich in Äther, sehr wenig in Benzol und Chloroform. Die Lösung in Alkalien ist farblos. — Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid *a*-Benzyl-homophthalsäureanhydrid (Syst. No. 2483).

Diäthylester $C_{20}H_{22}O_4 = C_2H_5{\cdot}O_2C{\cdot}C_6H_4{\cdot}CH(CH_2{\cdot}C_6H_5){\cdot}CO_2{\cdot}C_2H_5$. *B.* s. o. — Krystalle (aus Methanol). F: 59—60° (DIECKMANN, *B.* 47, 1431). Kp_{20}: 220—230°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, löslich in Ligroin. Die Lösung in Natriumäthylat-Lösung ist gelb.

3. ***Dibenzyl-dicarbonsäure-(4.4'), a.β-Bis-[4-carboxy-phenyl]-äthan*** $C_{16}H_{14}O_4 = HO_2C{\cdot}C_6H_4{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}C_6H_4{\cdot}CO_2H$ *(S. 934)*. *B.* Das Dichlorid entsteht aus Dibenzyl, Oxalylchlorid und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff unter anfänglicher Kühlung (LIEBERMANN, *B.* 45, 1209).

Dimethylester $C_{18}H_{18}O_4 = CH_3{\cdot}O_2C{\cdot}C_6H_4{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}C_6H_4{\cdot}CO_2{\cdot}CH_3$ *(S. 934)*. *B.* Beim Überleiten des Dampfes von p-Toluylsäuremethylester über eine rotglühende Platinspirale (H. MEYER, HOFMANN, *M.* 38, 357). — F: 119°; leicht löslich in warmem Methanol, Alkohol, Benzol und Eisessig (LIEBERMANN, *B.* 45, 1210).

4. ***β.β-Diphenyl-äthan-a.a-dicarbonsäure, β.β-Diphenyl-isobernstein-säure, Benzhydrylmalonsäure*** $C_{16}H_{14}O_4 = (C_6H_5)_2CH{\cdot}CH(CO_2H)_2$ *(S. 935)*. *B.* Man behandelt Äthoxymethylen-malonsäurediäthylester mit Phenylmagnesiumbromid und verseift den entstandenen Benzhydrylmalonsäurediäthylester stufenweise erst mit alkoh. Kalilauge, dann mit wäßr. Kalilauge (REYNOLDS, *Am.* 44, 320, 321). — Schmilzt beim Eintauchen

[1]) Der Ester wird von KOMNENOS (*A.* 375, 259) der dl-*a.a'*-Diphenyl-bernsteinsäure zugewiesen, weil er bei Verseifung mit alkoh. Kalilauge dl-*a.a'*-Diphenyl-bernsteinsäure liefert; jedoch entsteht diese auch bei Verseifung von meso-*a.a'*-Diphenyl-bernsteinsäurediäthylester mit alkoh. Kalilauge (HELL, WEINZWEIG, *B.* 28, 2450).

[2]) Die abweichenden Angaben von EICHELBAUM (*B.* 21, 2682) sind durch einen Gehalt an Anhydrid bedingt, das sich in Alkalien mit gelber Farbe löst (D.).

in ein vorgewärmtes Bad bei 190—192°. — Beim Erhitzen auf 175° entsteht β.β-Diphenylpropionsäure.

Monoäthylester $C_{18}H_{18}O_4 = (C_6H_5)_2CH\cdot CH(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 935)*. F: 157° (REYNOLDS, *Am.* **44**, 320). — $KC_{18}H_{17}O_4$. Krystalle (aus Wasser).

Diäthylester $C_{20}H_{22}O_4 = (C_6H_5)_2CH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 935)*. *B.* Beim Erhitzen von Benzhydryloxalessigsäurediäthylester auf ca. 200° (WISLICENUS, EBLE, *B.* **50**, 257). Weitere Bildungsweise s. S. 405 bei der Säure. — Prismen (aus Petroläther). F: 57—60°.

5. ***4-Methyl-diphenylmethan-dicarbonsäure-(x.x)*** $C_{16}H_{14}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (?). *B.* Das Dichlorid entsteht aus Phenyl-p-tolyl-methan, Oxalylchlorid und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff unter anfänglicher Kühlung (LIEBERMANN, *B.* **45**, 1205). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 337°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, fast unlöslich in Wasser. — $Ag_2C_{16}H_{12}O_4$.

Dimethylester $C_{18}H_{18}O_4 = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. Krystalle (aus Methanol). F: 94° (LIEBERMANN, *B.* **45**, 1205).

6. ***Diphenyl-diessigsäure-(2.2'), o.o-Ditolyl-ω.ω'-dicarbonsäure*** $C_{16}H_{14}O_4 = HO_2C\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Diphenyl-diessigsäure-(2.2')-diamid mit 10%iger Kalilauge (KENNER, TURNER, *Soc.* **99**, 2110). Beim Erhitzen von Diphenyl-diessigsäure-(2.2')-dinitril mit konz. Salzsäure im Einschlußrohr auf 130—140° (WEITZENBÖCK, *M.* **34**, 218). — Nadeln (aus Wasser). F: 152° (K., T.), 153—154° (W.). — Gibt beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 160° eine sehr geringe Menge 1.6-Dioxy-pyren (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 433) (W.).

Diäthylester $C_{20}H_{22}O_4 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Petroläther). F: 49° (KENNER, *Soc.* **103**, 625). — Beim Kochen mit Natriumpulver und Benzol entsteht 1.2;3.4-Dibenzo-cycloheptadien-(1.3)-on-(6)-carbonsäure-(5)-äthylester.

Dichlorid $C_{16}H_{12}O_2Cl_2 = ClOC\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Aus Diphenyl-diessigsäure-(2.2') und Thionylchlorid (WEITZENBÖCK, *M.* **34**, 219). — Sirup. — Gibt bei Einw. von $AlCl_3$ in Nitrobenzol unter Kühlung ein Produkt, das zum größten Teil aus 1.6-Dioxy-pyren (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 433) besteht.

Diamid $C_{16}H_{16}O_2N_2 = H_2N\cdot OC\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei Einw. von konz. Schwefelsäure auf Diphenyl-diessigsäure-(2.2')-dinitril bei Zimmertemperatur (KENNER, TURNER, *Soc.* **99**, 2110). — Nadeln (aus Alkohol). F: 210—211°. Schwer löslich in Benzol, Chloroform und Petroläther.

Dinitril $C_{16}H_{12}N_2 = NC\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus 2.2'-Bis-brommethyl-diphenyl bei Einw. von Kaliumcyanid in siedendem verdünntem Alkohol und längerem Erwärmen des Reaktionsgemisches auf 50—60° (KENNER, TURNER, *Soc.* **99**, 2109). — Krystalle (aus Alkohol). F: 77°. — Beim Kochen mit etwas Natriumäthylat in Alkohol entsteht 6-Imino-5-cyan-1.2;3.4-dibenzo-cycloheptadien-(1.3).

7. ***4.4'-Dimethyl-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2'), 4.4'-Dimethyl-diphensäure*** $C_{16}H_{14}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_2(CH_3)\cdot C_6H_2(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt 2.7-Dimethyl-phenanthrenchinonmonoxim mit chlorwasserstoffhaltigem Acetanhydrid im Einschlußrohr auf 130° und kocht das Reaktionsprodukt mit 20%iger Natronlauge (LIEBERMANN, *B.* **45**, 1193). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 258—260°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in siedendem Wasser. — Beim Kochen mit Kaliumpermanganat-Lösung entsteht Diphenyl-tetracarbonsäure-(2.4.2'.4').

Dimethylester $C_{18}H_{18}O_4 = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_2(CH_3)\cdot C_6H_2(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. F: 91—92° (LIEBERMANN, *B.* **45**, 1193).

8. ***2.2'-Dimethyl-diphenyl-dicarbonsäure-(5.5')*** $C_{16}H_{14}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_2(CH_3)\cdot C_6H_2(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Man verseift 2.2'-Dimethyl-diphenyl-dicarbonsäure-(5.5')-dimethylester oder 2.2'-Dimethyl-diphenyl-dicarbonsäure-(5.5')-diäthylester mit alkoh. Kalilauge (KENNER, WITHAM, *Soc.* **103**, 236). — Krystallpulver (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 300°.

Dimethylester $C_{18}H_{18}O_4 = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_2(CH_3)\cdot C_6H_2(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt 3-Jod-4-methyl-benzoesäuremethylester mit Kupferpulver auf 260° (KENNER, WITHAM, *Soc.* **103**, 237). — Prismen (aus Methanol). F: 133°.

Diäthylester $C_{20}H_{22}O_4 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_2(CH_3)\cdot C_6H_2(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man erhitzt 3-Jod-4-methyl-benzoesäureäthylester mit Kupferpulver auf 260° (KENNER, WITHAM, *Soc.* **103**, 237). — Prismen (aus Petroläther). F: 76°.

Dinitril, 2.2'-Dimethyl-5.5'-dicyan-diphenyl $C_{16}H_{12}N_2 = NC\cdot C_6H_2(CH_3)\cdot C_6H_2(CH_3)\cdot CN$. *B.* Man erhitzt 3-Jod-4-methyl-benzonitril mit Kupferpulver auf 260° (KENNER, WITHAM, *Soc.* **103**, 236). — Blättchen (aus Essigester). F: 159°. Leicht löslich in Chloroform, Äther und heißem Alkohol, schwer in Petroläther.

9. ***6.6'-Dimethyl-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2')*** $C_{16}H_{14}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_2(CH_3) \cdot C_6H_2(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Man erhitzt 2-Jod-3-methyl-benzoesäuremethylester mit Kupferpulver auf 220° und verseift das Reaktionsprodukt mit verd. Natronlauge (MAYER, *B.* 44, 2303). — Krystalle (aus Eisessig). F: 230°.

10. ***2.2'-Dimethyl-diphenyl-dicarbonsäure-(x.x)*** $C_{16}H_{14}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_2(CH_3) \cdot C_6H_2(CH_3) \cdot CO_2H$(?). *B.* Das Dichlorid entsteht aus o.o-Ditolyl, Oxalylchlorid und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff unter Kühlung (LIEBERMANN, *B.* 45, 1206). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 287°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Eisessig, sehr wenig in Wasser, unlöslich in Ligroin. — $Ag_2C_{16}H_{12}O_4$. Unlöslich in Wasser.

Dimethylester $C_{18}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_2(CH_3) \cdot C_6H_2(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Nadeln (aus Methanol). F: 124° (LIEBERMANN, *B.* 45, 1206).

11. ***3.3' - Dimethyl - diphenyl - dicarbonsäure - (4.4')*** $C_{16}H_{14}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_2(CH_3) \cdot C_6H_2(CH_3) \cdot CO_2H$ *(S. 936).* *B.* Das Dichlorid entsteht aus m.m-Ditolyl, Oxalylchlorid und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff unter Kühlung (LIEBERMANN, *B.* 45, 1199). — Schmilzt oberhalb 300°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr wenig in Äther und Wasser.

Dimethylester $C_{18}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_2(CH_3) \cdot C_6H_2(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Nadeln (aus Methanol). F: 137° (LIEBERMANN, *B.* 45, 1199).

Diäthylester $C_{20}H_{22}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_2(CH_3) \cdot C_6H_2(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Ligroin). F: 77—78° (LIEBERMANN, *B.* 45, 1199).

12. ***4.4' - Dimethyl - diphenyl - dicarbonsäure - (x.x)*** $C_{16}H_{14}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_2(CH_3) \cdot C_6H_2(CH_3) \cdot CO_2H$(?). *B.* Das Dichlorid entsteht aus p.p-Ditolyl, Oxalylchlorid und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff unter Kühlung (LIEBERMANN, *B.* 44, 1453; 45, 1195). — Krystalle (aus Eisessig). F: 324°. Läßt sich unverändert sublimieren. Schwer löslich in Benzol, fast unlöslich in Äther und Wasser. — Gibt bei Oxydation mit Kaliumpermanganat Diphenyl-tetracarbonsäure-(4.4'.x.x). Wird bei 1-stdg. Kochen mit Acetanhydrid nicht verändert; bei mehrstündigem Erhitzen mit Acetanhydrid auf 160—170° entsteht das Anhydrid $(C_{16}H_{12}O_3)_x$ (s. u.). Beim Erwärmen mit Acetylchlorid auf 100° entsteht das Dichlorid. — $CaC_{16}H_{12}O_4$. Krystallwasserhaltige Säulen. Verwittert an der Luft. Wird beim Erhitzen auf 200° nicht ganz wasserfrei.

Anhydrid $(C_{16}H_{12}O_3)_x$. *B.* s. o. — Nadeln (aus Xylol). F: 286° (LIEBERMANN, *B.* 45, 1196). Leicht löslich in siedendem Acetanhydrid, schwer in Äther, Benzol und Eisessig, unlöslich in kalter Sodalösung.

Dimethylester $C_{18}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_2(CH_3) \cdot C_6H_2(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Krystalle (aus Methanol). F: 113—115° (LIEBERMANN, *B.* 45, 1196).

Diäthylester $C_{20}H_{22}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_2(CH_3) \cdot C_6H_2(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. F: 66—67° (LIEBERMANN, *B.* 45, 1196).

Dichlorid $C_{16}H_{12}O_2Cl_2 = ClOC \cdot C_6H_2(CH_3) \cdot C_6H_2(CH_3) \cdot COCl$. *B.* Man erwärmt 4.4'-Dimethyl-diphenyl-dicarbonsäure-(x.x) mit Acetylchlorid im Einschlußrohr auf 100° (LIEBERMANN, *B.* 45, 1196). — Krystalle. F: 170—171°.

4. Dicarbonsäuren $C_{17}H_{16}O_4$.

1. ***α.γ - Diphenyl - propan - β.β - dicarbonsäure, Dibenzylmalonsäure*** $C_{17}H_{16}O_4 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2C(CO_2H)_2$ *(S. 937).* Zur Bildung durch Verseifen des Diäthylesters mit alkoh. Kalilauge vgl. LEUCHS, RADULESCU, *B.* 45, 194. — F: 175°; kaum löslich in siedendem Ligroin; löslich in kaltem Wasser ca. 1,3 : 100, in heißem Wasser ca. 2,4 : 100; wird aus wäßr. Lösung durch Zusatz von sehr wenig Salzsäure gefällt (L., R.). — Über das Verhalten bei Einw. von kalter rauchender Salpetersäure vgl. THOMAS, *R.* 6, 89; RADULESCU, *B.* 44, 1026. Beim Kochen mit überschüssigem Thionylchlorid und nachfolgenden Destillieren unter vermindertem Druck erhält man Dibenzylacetylchlorid und geringe Mengen Dibenzylmalonylchlorid, 1.1.3.3-Tetrabenzyl-cyclobutandion-(2.4), 2-Benzyl-hydrindon-(1) und 1-Dibenzylacetoxy-2-benzyl-inden (S. 288) (L., WUTKE, GIESELER, *B.* 46, 2206). Beim Kochen mit 1 Mol Thionylchlorid in Äther erhält man ein Produkt, das beim Erhitzen im Vakuum bis auf 320° Dibenzylessigsäure-anhydrid liefert (L., W., G.). Liefert bei Einw. von Phosphorpentachlorid in Äther, Chloroform oder Phosphoroxychlorid bei 0° Dibenzylmalonylchlorid; bei nachfolgendem Erhitzen des hierbei erhaltenen Reaktionsgemisches im Vakuum auf ca. 130° entsteht Bis-hydrindon-(1)-spiran-(2.2') (L., W., G., *B.* 46, 2203; L., W., *B.* 46, 2427). Liefert beim Kochen mit 2 Teilen Phosphorpentoxyd in Chloroform 1-Dibenzylacetoxy-2-benzyl-inden; wenn man das Phosphorpentoxyd allmählich im Laufe einiger Stunden hinzufügt, erhält man vorwiegend Dibenzylessigsäure-anhydrid (CUTTS, *B.* 47, 1658).

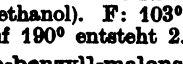
Diäthylester $C_{21}H_{24}O_4 = (C_6H_5\cdot CH_2)_2C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 937)*. Kp_{23}: 234—235° (LEUCHS, RADULESCU, *B.* **45**, 194). — Bei Einw. von rauchender Salpetersäure auf Dibenzylmalonester oder auf seine Lösung in Eisessig erhält man 4.4'-Dinitro-dibenzylmalonsäurediäthylester und eine Verbindung vom Schmelzpunkt 143—144° (R., *B.* **44**, 1026; *C.* **1912** II, 1366).

Dichlorid, Dibenzylmalonylchlorid $C_{17}H_{14}O_2Cl_2 = (C_6H_5\cdot CH_2)_2C(COCl)_2$. *B.* Bei Einw. von Phosphorpentachlorid auf Dibenzylmalonsäure in Äther, Chloroform oder Phosphoroxychlorid bei 0° (LEUCHS, RADULESCU, *B.* **45**, 194; vgl. L., WUTKE, GIESELER, *B.* **46**, 2203; L., W., *B.* **46**, 2427). — Nadeln. F: 69° (R., *B.* **44**, 1026). Kp_{13}: 225—227° (R.); Kp_{17}: 216—218°; Kp_{23}: 232—235° (L., R.). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, löslich in Petroläther (L., R.; R.). — Beim Erhitzen unter vermindertem Druck auf 250—270° oder beim Erwärmen mit 1% $FeCl_3$ auf 90° entsteht Bis-hydrindon-(1)-spiran-(2.2') (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 434) (L., R., *B.* **45**, 195; L., WUTKE, *B.* **46**, 2428); bei Destillation mit ca. 2% $AlCl_3$ unter 12 mm Druck erhält man außerdem noch 1-Chlor-2-benzyl-inden und 2-Benzyl-hydrindon-(1) (L., R., *B.* **45**, 196; L., W., *B.* **46**, 2426), beim Erhitzen mit 4% $AlCl_3$ auf 330—350° unter gewöhnlichem Druck Bis-hydrindon-(1)-spiran-(2.2') und Anhydro-bis-[di-hydrindon-(1)-spiran-(2.2')] (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 489) (L., R., *B.* **45**, 200).

Diamid $C_{17}H_{18}O_2N_2 = (C_6H_5\cdot CH_2)_2C(CO\cdot NH_2)_2$ *(S. 937)*. *B.* Man leitet Ammoniak in die äther. Lösung von Dibenzylmalonylchlorid ein (LEUCHS, RADULESCU, *B.* **45**, 195). — Nadeln (aus Alkohol). F: 198—199°.

Mononitril, β.β'-Diphenyl-α-cyan-isobuttersäure, Dibenzylcyanessigsäure $C_{17}H_{15}O_2N = (C_6H_5\cdot CH_2)_2C(CN)\cdot CO_2H$ *(S. 937)*. *B.* Man verseift Dibenzylcyanessigsäuremethylester mit methylalkoholischer Kalilauge (HESSLER, *Am. Soc.* **38**, 915). — Krystalle (aus Benzol). F: 194—195°. — $Cu(C_{17}H_{14}O_2N)_2 + H_2O$. Blauer Niederschlag, der beim Trocknen grün wird. — $AgC_{17}H_{14}O_2N$. Weißer Niederschlag.

Methylester-nitril, β.β'-Diphenyl-α-cyan-isobuttersäuremethylester, Dibenzylcyanessigsäuremethylester $C_{18}H_{17}O_2N = (C_6H_5\cdot CH_2)_2C(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Cyanessigsäureäthylester, Natriummethylat und Benzylchlorid in Methanol bei Zimmertemperatur (HESSLER, *Am. Soc.* **38**, 915). Man behandelt das Silbersalz der Dibenzylcyanessigsäure mit Methyljodid (H., *Am. Soc.* **38**, 916). — Platten (aus Äther + Ligroin). F: 78—79°.

Bis-[2-nitro-benzyl]-malonsäurediäthylester, 2.2'-Dinitro-dibenzylmalonsäurediäthylester $C_{21}H_{22}O_8N_2 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 938)*. Bei Reduktion mit Zink und alkoh. Salzsäure erhält man Bis-[2-amino-benzyl]-malonsäurediäthylester und Bis-dihydrocarbostyril-spiran-(3.3')  (Syst. No. 3596) (RADULESCU, *B.* **44**, 1024; *C.* **1912** II, 1365).

Bis-[2-nitro-benzyl]-malonsäure-methylester-nitril, β.β'-Bis-[2-nitro-phenyl]-α-cyan-isobuttersäuremethylester, 2.2'-Dinitro-dibenzylcyanessigsäuremethylester $C_{18}H_{15}O_6N_3 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2C(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Cyanessigsäuremethylesters und o-Nitro-benzylchlorid in Methanol (MECH, *C. r.* **157**, 942). — Krystalle (aus Methanol). F: 103°. — Wird am Licht dunkel. Beim Erhitzen mit 80%iger Schwefelsäure auf 190° entsteht 2.2'-Dinitro-dibenzylessigsäure.

Bis-[4-nitro-benzyl]-malonsäurediäthylester, 4.4'-Dinitro-dibenzylmalonsäurediäthylester $C_{21}H_{22}O_8N_2 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 939)*. *B.* Bei Einw. von rauchender Salpetersäure auf Dibenzylmalonsäurediäthylester oder auf seine Lösung in Eisessig (RADULESCU, *B.* **44**, 1026; *C.* **1912** II, 1366). — F: 171°. Sehr wenig löslich in Äther.

Bis-[4-nitro-benzyl]-malonsäure-methylester-nitril, β.β'-Bis-[4-nitro-phenyl]-α-cyan-isobuttersäuremethylester, 4.4'-Dinitro-dibenzylcyanessigsäuremethylester $C_{18}H_{15}O_6N_3 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2C(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Cyanessigsäuremethylesters und p-Nitro-benzylchlorid in Methanol (MECH, *C. r.* **157**, 942). — Krystallpulver. F: 161°. Löslich in Aceton und Eisessig, unlöslich in Alkohol und Äther. — Beim Erhitzen mit 80%iger Schwefelsäure auf 190° entsteht 4.4'-Dinitro-dibenzylessigsäure.

2. ***α.β-Diphenyl-propan-α.γ-dicarbonsäure, α.β-Diphenyl-glutarsäure*** $C_{17}H_{16}O_4 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$.

a) ***Höherschmelzende α.β-Diphenyl-glutarsäure*** $C_{17}H_{16}O_4 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$ *(S. 939)*. *B.* Aus der niedrigerschmelzenden α.β-Diphenyl-glutarsäure bei längerem Erhitzen auf den Schmelzpunkt (MEERWEIN, *J. pr.* [2] **97**, 267; KISHNER, *Ж.* **47**, 1837; *C.* **1916** II, 318) oder beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure (K.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 220—221° (unkorr.) (K.), 231—232° (vorgewärmtes Bad) (M.). Schwer löslich in Äther (K.). — Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid ein Öl (Anhydrid der niedrigerschmelzenden α.β-Diphenyl-glutarsäure?), aus dem die niedrigerschmelzende α.β-Diphenyl-glutarsäure erhalten wird (K., *Ж.* **47**, 1838).

Monomethylester $C_{18}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ oder $CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. Nadeln (aus verd. Methanol). F: 165—170° (KISHNER, Ж. 47, 1838; *C.* 1916 II, 318).

Dimethylester $C_{19}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Tafeln oder Prismen. F: 140,5° (KISHNER, Ж. 47, 1838; *C.* 1916 II, 318), 143° (MEERWEIN, *J. pr.* [2] 97, 267).

Diäthylester $C_{21}H_{24}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 940)*. Nadeln (aus Alkohol). F: 95—96° (KISHNER, Ж. 47, 1837; *C.* 1916 II, 318), 93—94° (MEERWEIN, *J. pr.* [2] 97, 268).

b) ***Niedrigerschmelzende α.β-Diphenyl-glutarsäure*** $C_{17}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Man oxydiert 1.2-Diphenyl-cyclopenten-(3) mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung (KISHNER, Ж. 47, 1837; *C.* 1916 II, 318). Man löst β.γ-Diphenyl-δ-valerolacton in alkoh. Natronlauge und oxydiert das entstandene Natriumsalz in wäßr. Lösung mit Kaliumpermanganat (MEERWEIN, *J. pr.* [2] 97, 266). Beim Kochen der höherschmelzenden α.β-Diphenyl-glutarsäure mit Acetanhydrid entsteht ein Öl (Anhydrid der niedrigerschmelzenden α.β-Diphenyl-glutarsäure ?), aus dem die niedrigerschmelzende α.β-Diphenyl-glutarsäure erhalten wird (K., Ж. 47, 1838). — Prismen (aus Alkohol). F: 203—204° (M.), 200—201° (K.). Leicht löslich in Äther (K.). — Bei längerem Erhitzen auf den Schmelzpunkt (K.; M.) oder beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure (K.) entsteht die höherschmelzende α.β-Diphenyl-glutarsäure.

Dimethylester $C_{19}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Nadeln (aus Methanol). F: 87° (KISHNER, Ж. 47, 1837; *C.* 1916 II, 318), 84—85° (MEERWEIN, *J. pr.* [2] 97, 267).

Diäthylester $C_{21}H_{24}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 75—76° (KISHNER, Ж. 47, 1837; *C.* 1916 II, 318).

3. *4.4'-Dimethyl-diphenylmethan-dicarbonsäure-(x.x), Di-p-tolylmethan-dicarbonsäure-(x.x)* $C_{17}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$ (?). *B.* Durch Umsetzung von Di-p-tolyl-methan mit Oxalylchlorid und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff und nachfolgende Verseifung des entstandenen Chlorids (LIEBERMANN, *B.* 45, 1206). — Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300°. Löslich in Alkohol und Äther.

5. Dicarbonsäuren $C_{18}H_{18}O_4$.

1. *α.δ-Diphenyl-butan-β.β-dicarbonsäure, Benzyl-β-phenäthyl-malonsäure* $C_{18}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Man behandelt β-Phenäthyl-malonsäurediäthylester mit Natriumäthylat und Benzylbromid in Alkohol und verseift den entstandenen Diäthylester mit methylalkoholischer Kalilauge (RUPE, *A.* 395, 115). — Nadeln (aus Benzol + Gasolin oder aus Chloroform). F: 153° (Zers.). — Liefert beim Erhitzen auf 160° γ-Phenyl-α-benzyl-buttersäure.

Diäthylester $C_{22}H_{26}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* s. o. — Öl. Kp_{10}: 230° (RUPE, *A.* 395, 115).

2. *β.γ-Diphenyl-butan-α.δ-dicarbonsäure, β.β'-Diphenyl-adipinsäure* $C_{18}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

a) ***Hochschmelzende β.β'-Diphenyl-adipinsäure, meso-β.β'-Diphenyl-adipinsäure***[1] $C_{18}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 941)*. *B.* Bei Einw. von Sonnenlicht auf eine Lösung von β-Phenyl-propionsäure und Benzophenon in Benzol (PATERNÒ, CHIEFFI, *G.* 40 II, 324). Der Diäthylester entsteht neben anderen Produkten bei Einw. von Magnesium auf β-Brom-β-phenyl-propionsäureäthylester in Äther (SALKIND, Ж. 46, 491; *C.* 1914 II, 1269). Hochschmelzende β.β'-Diphenyl-adipinsäure entsteht bei der Reduktion von niedrigerschmelzender β.β'-Diphenyl-α.α'-dihydro-muconsäure in neutraler Lösung mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium (BESCHKE, *A.* 391, 140). Hochschmelzende β.β'-Diphenyl-adipinsäure entsteht neben der niedrigschmelzenden Form, wenn man 4.5-Diphenyl-5.6-dihydro-pyron-(2)-carbonsäure-(6) in alkoh. Lösung oder das Natriumsalz der β.β'-Diphenyl-muconsäure in wäßr. Lösung mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium reduziert (B., *A.* 391, 138, 140). — F: 271—273° (P., CH.), 272° (B.), 276° (S.). Sehr leicht löslich in Benzol, löslich in Essigester, fast unlöslich in Petroläther (P., CH.).

Diäthylester $C_{22}H_{26}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 942)*. *B.* s. o. — F: 116,5° (SALKIND, Ж. 46, 491; *C.* 1914 II, 1269).

[1]) Die Konfiguration wurde nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] von OOMMEN, VOGEL (*Soc.* 1930, 2148) bewiesen.

b) ***Niedrigschmelzende β.β'-Diphenyl-adipinsäure, dl-β.β'-Diphenyl-adipinsäure*** [1]) $C_{18}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 942)*. *B.* s. S. 409 bei der hochschmelzenden β.β'-Diphenyl-adipinsäure. — Nadeln (aus Wasser). F: 170° (Beschke, *A.* **391**, 138). Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, sehr wenig in Benzol.

3. ***α-Phenyl-β-p-tolyl-propan-α.γ-dicarbonsäure, α-Phenyl-β-p-tolyl-glutarsäure*** $C_{18}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Mononitril, γ-Phenyl-β-p-tolyl-γ-cyan-buttersäure $C_{18}H_{17}O_2N = NC \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt 4-Methyl-zimtsäureäthylester mit Natrium methylat und Benzylcyanid (Daughters, *Am. Soc.* **39**, 1928). — Krystalle (aus Benzol). F: 162°. — Läßt sich durch heiße konzentrierte Salzsäure oder konzentrierte Kalilauge nicht zur Dicarbonsäure verseifen.

4. ***3-Methyl-4'-isopropyl-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2'), 3-Methyl-4'-isopropyl-diphensäure*** $C_{18}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C_6H_3[CH(CH_3)_2] \cdot CO_2H$.

3-Methyl-4'-isopropyl-diphensäure-amid-(2) $C_{18}H_{19}O_3N = H_2N \cdot OC \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C_6H_3[CH(CH_3)_2] \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht in geringer Menge bei Einw. von alkoh. Kalilauge auf 3-Methyl-4'-isopropyl-diphensäure-amid-(2)-nitril-(2') (Lux, *B.* **43**, 691; *M.* **31**, 949). — Krystalle (aus Äther oder Benzol). F: 198—199° (korr.); zersetzt sich bei 210°.

3-Methyl-4'-isopropyl-diphensäure-amid-(2') $C_{18}H_{19}O_3N = HO_2C \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C_6H_3[CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von 3-Methyl-4'-isopropyl-diphensäure-nitril-(2') mit Kalilauge (Lux, *B.* **43**, 690; *M.* **31**, 948). — Krystalle (aus Benzol). F: 202—204° (korr.). Schwer löslich in kaltem Äther und Benzol und in heißem Wasser.

3-Methyl-4'-isopropyl-diphensäure-diamid $C_{18}H_{20}O_2N_2 = H_2N \cdot OC \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C_6H_3[CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man kocht 3-Methyl-4'-isopropyl-diphensäure-amid-(2)-nitril-(2') mit verdünnter alkoholischer Kalilauge (Lux, *B.* **43**, 691; *M.* **31**, 945). — Krystalle (aus Benzol). F: 204—206° (korr.). Leicht löslich in heißem Benzol und heißem Äther, unlöslich in Wasser.

3-Methyl-4'-isopropyl-diphensäure-nitril-(2') $C_{18}H_{17}O_2N = HO_2C \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C_6H_3[CH(CH_3)_2] \cdot CN$ *(vgl. S. 942)*. *B.* Man leitet Chlorwasserstoff in eine heiße Lösung von Retenchinonmonoxim in Eisessig + Acetanhydrid ein (Lux, *B.* **43**, 690; *M.* **31**, 943). — Krystalle (aus Benzol). F: 112—114° (korr.) [2]). Leicht löslich in Äther und Benzol, unlöslich in Wasser. — Beim Kochen mit Kalilauge entsteht 3-Methyl-4'-isopropyl-diphensäure-amid-(2').

3-Methyl-4'-isopropyl-diphensäure-chlorid-(2)-nitril-(2') $C_{18}H_{16}ONCl = ClOC \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C_6H_3[CH(CH_3)_2] \cdot CN$. *B.* Aus 3-Methyl-4'-isopropyl-diphensäure-nitril-(2') und Thionylchlorid bei Zimmertemperatur (Lux, *B.* **43**, 690; *M.* **31**, 944). — Krystalle (aus Äther). F: 96—97° (korr.); zersetzt sich bei 150°. Löslich in Benzol und Äther.

3-Methyl-4'-isopropyl-diphensäure-amid-(2)-nitril-(2') $C_{18}H_{18}ON_2 = H_2N \cdot OC \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C_6H_3[CH(CH_3)_2] \cdot CN$. *B.* Man leitet Ammoniak in eine Lösung von 3-Methyl-4'-isopropyl-diphensäure-chlorid-(2)-nitril-(2') in Benzol ein (Lux, *B.* **43**, 691; *M.* **31**, 944). — Krystalle (aus Benzol). F: 141—142,5° (korr.). Löslich in Benzol und Äther, unlöslich in Wasser. — Bei Einw. von alkoh. Kalilauge entsteht 3-Methyl-4'-isopropyl-diphensäure-diamid und eine geringe Menge 3-Methyl-4'-isopropyl-diphensäure-amid-(2) (L., *B.* **43**, 691; *M.* **31**, 945, 949).

5. ***2.4.2'.4'-Tetramethyl-diphenyl-dicarbonsäure-(x.x)*** $C_{18}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CO_2H$(?). *B.* Das Dichlorid entsteht aus 2.4.2'.4'-Tetramethyl-diphenyl, Oxalylchlorid und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff unter Kühlung (Liebermann, *B.* **45**, 1201). — Krystalle (aus Alkohol). F: 320—322°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Bei Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht Diphenyl-hexacarbonsäure-(2.4.2'.4'.x.x).

6. Dicarbonsäuren $C_{20}H_{22}O_4$.

1. ***α.ζ-Bis-[4-carboxy-phenyl]-hexan*** $C_{20}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandeln von α.ζ-Diphenyl-hexan mit Oxalylchlorid und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff unter Kühlung und nachfolgende Verseifung (v. Braun, Deutsch, Koscielski, *B.* **46**, 1520). — Krystalle (aus Alkohol). F: 303—304°. — Natriumsalz und Kaliumsalz sind schwer löslich in Wasser, leichter löst sich das Ammoniumsalz.

Diamid $C_{20}H_{24}O_2N_2 = H_2N \cdot OC \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. F: 178° (v. Braun, Deutsch, Koscielski, *B.* **46**, 1521).

[1]) Die Konfiguration wurde nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] von Oommen, Vogel (*Soc.* **1930**, 2148) bewiesen.

[2]) Vgl. den abweichenden Schmelzpunkt im *Hptw.*

2. ***2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethyl-diphenyl-dicarbonsäure-(x.x)*** $C_{20}H_{22}O_4$ = $HO_2C \cdot C_6H(CH_3)_2 \cdot C_6H(CH_3)_2 \cdot CO_2H$(?). *B.* Durch Behandeln von 2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethyldiphenyl mit Oxalylchlorid und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff unter Kühlung und nachfolgende Verseifung (Liebermann, Kardos, *B.* 46, 205). — Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 284—285°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Äther. — Färbt sich am Licht oberflächlich gelb. Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung auf dem Wasserbad Diphenyl-oktacarbonsäure-(2.4.5.2'.4'.5'.x.x).

7. Dicarbonsäuren $C_{22}H_{26}O_4$.

1. ***α.ϑ-Bis-[4-carboxy-phenyl]-octan*** $C_{22}H_{26}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandeln von *α.ϑ*-Diphenyl-octan mit Oxalylchlorid und $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff unter Kühlung und nachfolgende Verseifung (v. Braun, Deutsch, *B.* 45, 2184). — Amorph. F: 245—250°. Sehr wenig löslich in Alkohol. — Wird durch Kaliumpermanganat in alkal. Lösung zu Terephthalsäure oxydiert. — Natriumsalz. Sehr wenig löslich.

Diäthylester $C_{26}H_{34}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Blättchen (aus Äther oder Petroläther). F: 53—55° (v. Braun, Deutsch, *B.* 45, 2185).

Diamid $C_{22}H_{28}O_2N_2 = H_2N \cdot OC \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle. F: 242° (v. Braun, Deutsch, *B.* 45, 2185). Schwer löslich in Alkohol.

2. ***β.ε-Dimethyl-γ.δ-diphenyl-hexan-β.ε-dicarbonsäure, α.α.α'.α'-Tetramethyl-β.β'-diphenyl-adipinsäure*** $C_{22}H_{26}O_4 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$.

Diäthylester $C_{26}H_{34}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht in geringer Menge bei Einw. von Magnesium (durch Jod aktiviert) auf *β*-Brom-*α.α*-dimethyl-hydrozimtsäureäthylester in Äther (Salkind, *Ж.* 46, 496; *C.* 1914 II, 1269). — Krystalle (aus Äther). F: 145,5—146°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton, löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

9. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_4$.

1. Dicarbonsäuren $C_{16}H_{12}O_4$.

1. ***Stilben-α.α'-dicarbonsäure, α.β-Diphenyl-äthylen-α.β-dicarbonsäure*** $C_{16}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot C(CO_2H) : C(CO_2H) \cdot C_6H_5$.

2.2'-Dibrom-stilben-α.α'-dicarbonsäure-dinitril, 2.2'-Dibrom-α.α'-dicyan-stilben, Bis-[2-brom-phenyl]-maleinsäure(?)-dinitril $C_{16}H_8N_2Br_2 = C_6H_4Br \cdot C(CN) : C(CN) \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus [2-Brom-phenyl]-nitroacetonitril bei längerem Aufbewahren im Exsiccator oder beim Erwärmen der Lösung in Benzol (Wislicenus, Fischer, *B.* 43, 2237). — Nadeln aus Alkohol). F: 145°.

2. ***Stilben-2.α-dicarbonsäure, β-Phenyl-α-[2-carboxy-phenyl]-acrylsäure, Benzalhomophthalsäure*** $C_{16}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Umsetzung von Homophthalsäurediäthylester mit Benzaldehyd in Natriumäthylat-Lösung und Verseifung des entstandenen Esters mit Alkali (Dieckmann, *B.* 47, 1432). — Krystalle (aus Essigsäure). Schmilzt bei 210° unter Abspaltung von Wasser. Schwer löslich in Äther, sehr schwer in Chloroform und Benzol. — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam Dibenzyl-2.α-dicarbonsäure. Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid Benzalhomophthalsäureanhydrid (Syst. No. 2484).

2'-Nitro-stilben-2.α-dicarbonsäure $C_{16}H_{11}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 947).*

S. 947, Z. 5 v. o. statt „Syst. No. 1903" lies „Bd. XIV, S. 574".

3. ***Stilben-dicarbonsäure-(2.2')*** $C_{16}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

4-Nitro-stilben-dicarbonsäure-(2.2') $C_{16}H_{11}O_6N = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Nitro-2-cyan-stilben-carbonsäure-(2') (S. 412) durch Einw. von konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit Sodalösung (Pfeiffer, Matton, *B.* 44, 1121). — Gelbe Nadeln (aus m-Kresol). F: ca. 248°. Sehr leicht löslich in Pyridin, leicht in Aceton, warmem Eisessig und Alkohol, schwer in heißem Benzol, unlöslich in Ligroin. — $BaC_{16}H_9O_6N + 2H_2O$.

4-Nitro-stilben-dicarbonsäure-(2.2')-nitril-(2), 4-Nitro-2-cyan-stilben-carbonsäure-(2') $C_{16}H_{10}O_4N_2 = NC \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Nitro-2-methyl-benzonitril und Phthalonsäure in Gegenwart von Piperidin bei 150° (PFEIFFER, MATTON, *B.* 44, 1118). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 182°. Leicht löslich in Pyridin, löslich in Aceton und heißem Alkohol, schwer in siedendem Benzol und Äther, unlöslich in Petroläther. — Wird durch wäßr. Salzsäure bei 150—160° oder durch Chlorwasserstoff in Eisessig bei 170° bis 180° nicht verändert. Liefert bei Einw. von konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit Sodalösung 4-Nitro-stilben-dicarbonsäure-(2.2'). — $Ca(C_{16}H_9O_4N_2)_2 + H_2O$(?). Hellgelbe Nadeln.

4-Nitro-stilben-dicarbonsäure-(2.2')-äthylester-(2')-nitril-(2), 4-Nitro-2-cyan-stilben-carbonsäure-(2')-äthylester $C_{18}H_{14}O_4N_2 = NC \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-2-cyan-stilben-carbonsäure-(2') und Alkohol beim Sättigen mit Chlorwasserstoff (PFEIFFER, MATTON, *B.* 44, 1119). — Gelbe Blättchen oder hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 133°. Löslich in Eisessig, Aceton und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol.

4. ***Stilben-dicarbonsäure-(2.4')*** $C_{16}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

2'-Nitro-stilben-dicarbonsäure-(2.4') $C_{16}H_{11}O_6N = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt den Dimethylester auf dem Wasserbad mit einem Gemisch aus gleichen Teilen konz. Schwefelsäure, Eisessig und Wasser (PFEIFFER, MATTON, *B.* 44, 1121). — Hellgelbe Nadeln (aus m-Kresol). F: 257°. Sehr leicht löslich in Pyridin und Aceton, leicht in Eisessig und Alkohol, sehr wenig in heißem Benzol, unlöslich in Ligroin. — $BaC_{16}H_9O_6N$ + aq. Hellgelbe Nadeln.

2'-Nitro-stilben-dicarbonsäure-(2.4')-dimethylester $C_{18}H_{15}O_6N = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2'-Nitro-4'-cyan-stilben-carbonsäure-(2) und Methanol beim Sättigen mit Chlorwasserstoff auf dem Wasserbad (PFEIFFER, MATTON, *B.* 44, 1120). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 138°. Leicht löslich in Eisessig, Äther, Aceton und Benzol, löslich in Alkohol, kaum löslich in Ligroin.

2'-Nitro-stilben-dicarbonsäure-(2.4')-nitril-(4'), 2'-Nitro-4'-cyan-stilben-carbonsäure-(2) $C_{16}H_{10}O_4N_2 = NC \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Nitro-4-methyl-benzonitril und Phthalonsäure in Gegenwart von etwas Piperidin bei 150° (PFEIFFER, MATTON, *B.* 44, 1117). — Gelbe Nadeln (aus m-Kresol). F: 227°. Leicht löslich in Pyridin, Alkohol, Eisessig und Aceton, schwer in warmem Benzol und Äther, unlöslich in Ligroin. — Liefert mit Methanol beim Sättigen mit Chlorwasserstoff auf dem Wasserbad 2'-Nitro-stilben-dicarbonsäure-(2.4')-dimethylester. — $Ba(C_{16}H_9O_4N_2)_2 + 6H_2O$. Gelbe Blättchen.

5. ***Stilben-dicarbonsäure-(4.4')*** $C_{16}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

Dimethylester $C_{18}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Entsteht in mit steigender Temperatur zunehmender Menge bei der Zersetzung von p-Toluylsäuremethylester an einem glühenden Platindraht, neben Dibenzyl-dicarbonsäure-(4.4')-dimethylester (H. MEYER, HOFMANN, *M.* 38, 358). — Krystalle (aus Alkohol). F: 226—227°. Unlöslich in Äther. Die alkoh. Lösung fluoresciert blauviolett.

6. ***9.10-Dihydro-anthracen-dicarbonsäure-(9.10)*** $C_{16}H_{12}O_4 = C_6H_4 \begin{cases} CH(CO_2H) \\ CH(CO_2H) \end{cases} C_6H_4$. *B.* Durch Einw. von CO_2 auf die 9.10-Dinatriumverbindung des 9.10-Dihydro-anthracens (Syst. No. 2357) (SCHLENK, APPENRODT, MICHAEL, THAL, *B.* 47, 481; vgl. SCH., BERGMANN, *A.* 463, 134). — Nadeln (aus Eisessig). F: 287—288° (Zers.). Löslich in Alkohol.

7. ***Fluoren-carbonsäure-(9)-essigsäure-(9), a.a-Diphenylen-bernsteinsäure*** $C_{16}H_{12}O_4 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Der Diäthylester entsteht bei der Einw. von Chloressigsäureäthylester auf die Kaliumverbindung des Fluoren-carbonsäure-(9)-äthylesters; man erhält die freie Säure durch Verseifung mit alkoh. Natronlauge (WISLICENUS, MOCKER, *B.* 46, 2788). — Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). F: 195—196° (Zers.). — Geht beim Schmelzen oder beim Kochen mit Acetylchlorid in das Anhydrid (Syst. No. 2484) über. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich beim Erwärmen vorübergehend schwach rötlichviolett und wird bei 200° schmutzig dunkelgrün.

Diäthylester $C_{20}H_{20}O_4 = C_{12}H_8(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. o. — Krystalle (aus Alkohol). F: 73—75° (WISLICENUS, MOCKER, *B.* 46, 2788). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, löslich in Petroläther. — Verhält sich gegen konz. Schwefelsäure wie die freie Säure.

2. Dicarbonsäuren $C_{17}H_{14}O_4$.

1. ***Stilben-α-carbonsäure-essigsäure-(4), α-Benzal-p-phenylendiessigsäure*** $C_{17}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH{:}C(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

2'-Nitro-stilben-α-carbonsäure-essigsäure-(4), α-[2-Nitro-benzal]-p-phenylendiessigsäure $C_{17}H_{13}O_6N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}C(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Neben *α.α'*-Bis-[2-nitro-benzal]-p-phenylendiessigsäure beim Erhitzen von p-phenylendiessigsaurem Kalium mit 2-Nitro-benzaldehyd und Essigsäureanhydrid auf 140—175° (WEITZENBÖCK, KLINGLER, *M.* 39, 318). — Nadeln (aus Alkohol und Eisessig). F: 236°.

2. ***γ.γ-Diphenyl-β-propylen-α.β-dicarbonsäure, Diphenylmethylenbernsteinsäure, γ.γ-Diphenyl-itaconsäure*** $C_{17}H_{14}O_4 = (C_6H_5)_2C{:}C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

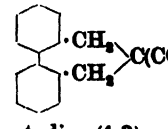
γ.γ-Diphenyl-β-propylen-α.β-dicarbonsäure-β-äthylester, γ.γ-Diphenyl-itaconsäure-β-äthylester $C_{19}H_{18}O_4 = (C_6H_5)_2C{:}C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 948)*. *B.* (Bei der Kondensation von 100 g Benzophenon mit 95 g Bernsteinsäurediäthylester ... (STOBBE, *A.* 308, 89); *B.* 44, 1297). — Monoklin (St., *B.* 44, 1298). Die kalt gesättigte wäßrige Lösung ist 0,00014n. Wird langsamer verseift als die nachstehende Verbindung.

γ.γ-Diphenyl-β-propylen-α.β-dicarbonsäure-α-äthylester, γ.γ-Diphenyl-itaconsäure-α-äthylester $C_{19}H_{18}O_4 = (C_6H_5)_2C{:}C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von γ.γ-Diphenyl-itaconsäure-anhydrid (Syst. No. 2484) mit absol. Alkohol (STOBBE, *B.* 44, 1297). — Monokline oder trikline Täfelchen (aus Schwefelkohlenstoff). F: 130—131°. Die kalt gesättigte wäßrige Lösung ist 0,00087n. — Gibt mit Brom in Gegenwart von Wasser β-Brom-γ.γ-diphenyl-paraconsäure (Syst. No. 2619).

3. ***1.1-Diphenyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)*** $C_{17}H_{14}O_4 = (C_6H_5)_2C\begin{<}CH \cdot CO_2H \\ CH \cdot CO_2H\end{>}$.

Diäthylester $C_{21}H_{22}O_4 = (C_6H_5)_2C_3H_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 3.3-Diphenyl-pyrazolin-dicarbonsäure-(4.5)-diäthylester auf 190—200° (STAUDINGER, ANTHES, PFENNINGER, *B.* 49, 1938). — Krystalle (aus Alkohol). F: 181°.

4. ***1.2; 3.4-Dibenzo-cycloheptadien-(1.3)-dicarbonsäure-(6.6)*** $C_{17}H_{14}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Der Diäthylester entsteht aus 2.2'-Bis-brommethyl-diphenyl und Natrium-malonester in Alkohol-Äther auf dem Wasserbad; man erhält die freie Säure durch Verseifung mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (KENNER, *Soc.* 103, 620). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 205° (Zers.). — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 1.2;3.4-Dibenzo-cycloheptadien-(1.3)-carbonsäure-(6).



Diäthylester $C_{21}H_{22}O_4 = C_{15}H_{12}(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. o. — Krystalle (aus Petroläther). F: 64° (KENNER, *Soc.* 103, 621).

Dihydrazid $C_{17}H_{18}O_2N_4 = C_{15}H_{12}(CO \cdot NH \cdot NH_2)_2$. *B.* Aus dem Diäthylester und Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol (KENNER, *Soc.* 103, 621). — Blättchen (aus Alkohol). F: 246°.

5. ***Fluoren-carbonsäure-(9)-[β-propionsäure]-(9), α.α-Diphenylglutarsäure*** $C_{17}H_{14}O_4 = \begin{<}C_6H_4 \\ C_6H_4\end{>}C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Umsetzung der Kaliumverbindung oder Natriumverbindung des Fluoren-carbonsäure-(9)-äthylesters mit β-Jod-propionsäure-äthylester und Verseifung des Reaktionsproduktes mit alkoh. Natronlauge (WISLICENUS, MOCKER, *B.* 46, 2789). — Prismen (aus Alkohol + Petroläther), Nadeln (aus Wasser). F: 195—196°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Petroläther, sehr schwer in heißem Wasser. — Gibt beim Erhitzen auf 260° β-[Fluorenyl-(9)]-propionsäure. Liefert beim Kochen mit Acetylchlorid das Anhydrid (Syst. No. 2484). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird bei 200° purpurviolett.

Diäthylester $C_{21}H_{22}O_4 = C_{13}H_8(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Kp$_{15}$: 235—240° (WISLICENUS, MOCKER, *B.* 46, 2790).

3. Dicarbonsäuren $C_{18}H_{16}O_4$.

1. ***β.δ-Diphenyl-γ-butylen-α.α-dicarbonsäure, [α.γ-Diphenyl-allyl]-malonsäure*** $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2H)_2$.

Äthylester-nitril, β.δ-Diphenyl-α-cyan-γ-butylen-α-carbonsäure-äthylester, [α.γ-Diphenyl-allyl]-cyanessigsäureäthylester $C_{20}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von 2,5 Mol Phenylmagnesiumbromid auf den stabilen Cinnamal-cyanessigsäureäthylester (MACLEOD, *Am.* 44, 349). — Gelbes Öl. Kp$_{18}$: 263°.

2. ***β.δ-Diphenyl-γ-butylen-α.γ-dicarbonsäure(?), β-Phenyl-α-benzal-glutarsäure(?)*** $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$(?). *B.* Bei der Oxydation von δ-Phenyl-γ-benzal-α.η-dicyan-α.ζ-heptadien-α.η-dicarbonsäurediäthylester(?) (S. 439) mit Kaliumbichromat in 50%iger Essigsäure (REIMER, *Am.* **45**, 420, 429). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 185°; zersetzt sich bei 260°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, schwer in Äther und Benzol, unlöslich in Wasser. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in Aceton Benzoesäure und eine Verbindung $C_{11}H_{10}O_5 + 1^1/_2H_2O$ (s. u.).

Verbindung $C_{11}H_{10}O_5 + 1^1/_2H_2O$. *B.* s. o. — Krystalle (aus Wasser). F: 179° (Zers.) (REIMER, *Am.* **45**, 430). Leicht löslich in Alkohol, heißem Wasser und Aceton, schwer in Äther und Ligroin, unlöslich in Chloroform. Verliert beim Trocknen über konz. Schwefelsäure 1 Mol Wasser; der Rest des Wassers wird erst beim Schmelzen abgegeben. — Zersetzt sich teilweise beim Umkrystallisieren aus Wasser.

***β.δ*-Diphenyl-γ-butylen-α.γ-dicarbonsäure-dimethylester(?)** $C_{20}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CH:C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$(?). Krystalle (aus Methanol). F: 132° (REIMER, *Am.* **45**, 429). Leicht löslich in warmem Alkohol und Äther.

3. ***β.γ-Diphenyl-β-butylen-α.δ-dicarbonsäure, β.β'-Diphenyl-α.α'-dihydro-muconsäure*** $C_{18}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

a) ***Höherschmelzende β.γ-Diphenyl-β-butylen-α.δ-dicarbonsäure, trans-β.β'-Diphenyl-α.α'-dihydro-muconsäure*** $C_{18}H_{16}O_4 = \begin{matrix} HO_2C \cdot CH_2 \cdot C \cdot C_6H_5 \\ \| \\ C_6H_5 \cdot C \cdot CH_2 \cdot CO_2H \end{matrix}$.

Zur Konfiguration vgl. BESCHKE, *A.* **384**, 150; **391**, 120. — *B.* Neben geringeren Mengen der niedrigerschmelzenden Form bei der Reduktion von β.β'-Diphenyl-muconsäure (S. 418) mit Natriumamalgam in alkal. Lösung (B., *A.* **384**, 166) und bei der Reduktion von 4.5-Diphenyl-5.6-dihydro-pyron-(2)-carbonsäure-(6)(?) (Syst. No. 2619) mit Zinkstaub in Eisessig oder mit Natriumamalgam in neutraler oder alkalischer Lösung (B., *A.* **384**, 166; **391**, 119). Aus 3-Brom-4.5-diphenyl-5.6-dihydro-pyron-(2)-carbonsäure-(6)(?) und 3-Jod-4.5-diphenyl-5.6-dihydro-pyron-(2)-carbonsäure-(6)(?) bei der Reduktion mit Zinkstaub und siedendem Eisessig (B., *A.* **384**, 166; **391**, 144, 146). — Krystalle (aus Alkohol). F: 297° (B., *A.* **384**, 167). Schwer löslich in Alkohol. — Entfärbt Permanganat in sodaalkalischer Lösung sehr langsam (B., *A.* **384**, 168). Wird durch Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium nicht reduziert (B., *A.* **391**, 121, 141). Addiert weder Brom noch Bromwasserstoff (B., *A.* **384**, 168). Bei der Einw. von Brom auf die neutralisierte wäßrige Lösung bilden sich 3-Brom-5-oxo-2.3-diphenyl-tetrahydrofuran-essigsäure-(2)(?) und β.γ-Dibrom-β.γ-diphenyl-butan (B., *A.* **391**, 148). Wird durch siedendes Alkali nicht verändert (B., *A.* **384**, 168). Gibt beim Behandeln mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure unter Kühlung oder beim Kochen mit Eisessig und Acetylchlorid das Diacetat des 2.8-Dioxychrysens (B., *A.* **384**, 169). — $Ag_2C_{18}H_{14}O_4$ (B., *A.* **384**, 167).

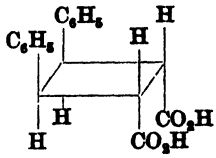
Diäthylester $C_{22}H_{24}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 86° (BESCHKE, *A.* **384**, 167).

b) ***Niedrigerschmelzende β.γ-Diphenyl-β-butylen-α.δ-dicarbonsäure, cis-β.β'-Diphenyl-α.α'-dihydro-muconsäure*** $C_{18}H_{16}O_4 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \cdot CH_2 \cdot CO_2H \\ \| \\ C_6H_5 \cdot C \cdot CH_2 \cdot CO_2H \end{matrix}$. Zur Konstitution und Konfiguration vgl. BESCHKE, *A.* **391**, 121. — *B.* Bildung neben der höherschmelzenden Form s. o. Neben 5-Oxo-2.3-diphenyl-dihydrofuran-essigsäure-(2)(?) bei der Reduktion von 3-Brom-4.5-diphenyl-5.6-dihydro-pyron-(2)-carbonsäure-(6)(?) mit Zinkstaub und Eisessig in der Kälte (B., *A.* **391**, 145). — Nadeln (aus Wasser). F: 186° (B., *A.* **391**, 145). — Entfärbt Permanganat in sodaalkalischer Lösung sehr langsam (B., *A.* **384**, 168). Liefert mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in neutraler wäßriger Lösung β.β'-Diphenyl-adipinsäure vom Schmelzpunkt 272° (B., *A.* **391**, 140). Addiert weder Brom noch Bromwasserstoff (B., *A.* **384**, 168). Bei der Einw. von Brom auf die neutralisierte wäßrige Lösung bilden sich 3-Brom-5-oxo-2.3-diphenyl-tetrahydrofuran-essigsäure-(2)(?) und β.γ-Dibrom-β.γ-diphenyl-butan (B., *A.* **391**, 148). — $Ag_2C_{18}H_{14}O_4$ (B., *A.* **384**, 168). — $BaC_{18}H_{14}O_4 + 4H_2O$. Nadeln (B., *A.* **391**, 146). Wird erst bei längerem Erhitzen auf 170° wasserfrei.

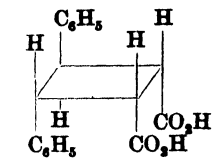
Diäthylester $C_{22}H_{24}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 56° (BESCHKE, *A.* **384**, 168; **391**, 145).

4. ***3.4-Diphenyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2), Truxinsäure*** $C_{18}H_{16}O_4 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot HC \cdot CH \cdot CO_2H \\ | \quad | \\ C_6H_5 \cdot HC \cdot CH \cdot CO_2H \end{matrix}$

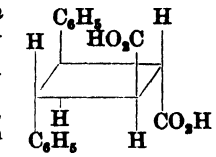
a) ***3.4-Diphenyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2) vom Schmelzpunkt 206°, β-Truxinsäure,*** „β-Isotruxillsäure", „β-Truxillsäure" $C_{18}H_{16}O_4 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot HC\cdot CH\cdot CO_2H \\ | \quad\quad | \\ C_6H_5\cdot HC\cdot CH\cdot CO_2H \end{matrix}$ *(S. 951).* Hat nebenstehende Konfiguration (STOERMER, SCHOLTZ, *B.* **54**, 87; STOE., BACHÉR, *B.* **55**, 1861; STOE., ASBRAND, *B.* **64**, 2797; DE JONG, *Akad. Amsterdam Versl.* **26** [1917], 550). — *B.* Bei Sonnenbestrahlung von Bariumcinnamat bezw. Bleicinnamat, neben *ε*-Truxillsäure bezw. *δ*-Truxinsäure (DE J., *Akad. Amsterdam Versl.* **26** [1917], 551, 553; *B.* **56**, 824). Bei Sonnenbestrahlung von cis-Zimtsäure (F: 68°) in Glasgefäßen (STOE., FOERSTER, *B.* **52**, 1262). Bei jahrelangem Aufbewahren von cis-Zimtsäure (F: 42°) im Tageslicht (STOBBE, *B.* **52**, 666). Neben α-Truxillsäure bei Sonnenbestrahlung der drei cis-Zimtsäuren in Quarzgefäßen (STOBBE, *B.* **52**, 667) und bei Sonnenbestrahlung der cis-Zimtsäure (F: 42°) in offenen Gefäßen (DE J., *C.* **1911** II, 452; *R.* **31**, 258). Über Bildung bei der Hydrolyse der Alkaloide aus Erythroxylon novogranatense vgl. DE J., *R.* **30**, 205. — F: 206—207° (STOE., F., *B.* **52**, 1262). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: STOBBE, *B.* **52**, 1027. — Bei Ultraviolettbelichtung einer Lösung des Natriumsalzes erfolgt teilweise Depolymerisation zu cis-Zimtsäure und etwas trans-Zimtsäure (STOE., F., *B.* **52**, 1263). — Trennung von den Isomeren: DE J., *C.* **1919** III, 1000.



b) ***3.4-Diphenyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2) vom Schmelzpunkt 239°, ζ-Truxinsäure,*** „ζ-Isotruxillsäure", „ε-Truxillsäure" $C_{18}H_{16}O_4 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot HC\cdot CH\cdot CO_2H \\ | \quad\quad | \\ C_6H_5\cdot HC\cdot CH\cdot CO_2H \end{matrix}$. Hat nebenstehende Konfiguration (STOERMER, SCHOLTZ, *B.* **54**, 87; DE JONG, *Akad. Amsterdam Versl.* **26** [1917], 551). — *B.* Durch Erhitzen von *δ*-Truxinsäure mit Acetanhydrid und Verseifen des entstandenen Anhydrids (DE J., *Akad. Amsterdam Versl.* **26**, 548; ST., FOERSTER, *B.* **52**, 1258). — F: 239° (ST., F.). — Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180° oder beim Schmelzen mit Kali *δ*-Truxinsäure (DE J.). — Trennung von den Isomeren: DE J., *C.* **1919** III, 1000.

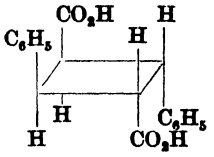


c) ***3.4-Diphenyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.2) vom Schmelzpunkt 175°, δ-Truxinsäure,*** „δ-Truxillsäure", „δ-Isotruxillsäure" $C_{18}H_{16}O_4 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot HC\cdot CH\cdot CO_2H \\ | \quad\quad | \\ C_6H_5\cdot HC\cdot CH\cdot CO_2H \end{matrix}$ *(S. 952).* Hat nebenstehende Konfiguration (STOERMER, BACHÉR, *B.* **55**, 1861; ST., ASBRAND, *B.* **64**, 2793; DE JONG, *Akad. Amsterdam Versl.* **26** [1917], 551). — *B.* Durch Belichten von zimtsaurem Blei, neben *β*-Truxinsäure (DE J.; DE J., *B.* **56**, 824). Aus *ζ*-Truxinsäure beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180° oder beim Schmelzen mit Kali (DE J., *Akad. Amsterdam Versl.* **26**, 551). Über Bildung bei der Hydrolyse der Alkaloide von Erythroxylon novogranatense vgl. DE J., *R.* **31**, 255. — Gibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und nachfolgenden Verseifen *ζ*-Truxinsäure (DE J., *Akad. Amsterdam Versl.* **26** [1917], 548; STOERMER, FOERSTER, *B.* **52**, 1258). — Trennung von den Isomeren: DE J., *C.* **1919** III, 1000.



5. ***2.4-Diphenyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3), Truxillsäure*** $C_{18}H_{16}O_4 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot HC\cdot CH\cdot CO_2H \\ | \quad\quad | \\ HO_2C\cdot HC\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$

a) ***2.4-Diphenyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3) vom Schmelzpunkt 285°, α-Truxillsäure*** $C_{18}H_{16}O_4 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot HC\cdot CH\cdot CO_2H \\ | \quad\quad | \\ HO_2C\cdot HC\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ *(S. 952).* Hat nebenstehende Konfiguration (STOERMER, FOERSTER, *B.* **52**, 1256; STOE., BACHÉR, *B.* **55**, 1869; DE JONG, *Akad. Amsterdam Versl.* **26** [1917], 552). — *B.* Über Bildung beim Belichten von trans-Zimtsäure vgl. noch CIAMICIAN, SILBER, *B.* **46**, 1565; *R. A. L.* [5] **22** I, 546; PADOA, *R. A. L.* [5] **28** II, 373. Entsteht bei Sonnenbestrahlung der drei cis-Zimtsäuren in Quarzgefäßen (STOBBE, *B.* **52**, 667) oder der cis-Zimtsäure vom Schmelzpunkt 42° in offenen Schalen (DE JONG, *C.* **1911** II, 452; *R.* **31**, 259); bei der Sonnenbestrahlung der cis-Zimtsäure (F: 68°) in Glasgefäßen tritt α-Truxillsäure nur bei einem Teil der Versuche auf (STOE., F., *B.* **52**, 1263). Spuren von α-Truxillsäure entstehen aus trans-Zimtsäure bei längerem Erhitzen mit Wasser auf 160° und beim Kochen mit Äthylenbromid (STOBBE, *B.* **52**, 671). Bildung von α-Truxillsäure bei der Oxydation von Derivaten des 1.3-Diphenyl-cyclobutans: PRAETORIUS, KORN, *B.* **43**, 2745; MACLEOD, *Am.* **44**, 344; REIMER,

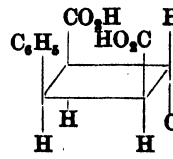


Am. **45**, 425; STOBBE, *B.* **45**, 3404; STOBBE, KUHRMANN, *B.* **58**, 85. Über Bildung von α-Truxillsäure bei der Hydrolyse von Alkaloiden aus Erythroxylon novogranatense vgl. DE JONG, *R.* **30**, 205. — F: 285° (STOE., F., *B.* **52**, 1263 Anm.). Absorptionsspektrum in Alkohol: STOBBE, *B.* **44**, 961. — Bei Ultraviolett-Bestrahlung einer Lösung des Natriumsalzes entstehen neben wenig trans-Zimtsäure Spuren von cis-Zimtsäure (?) und geringe Mengen einer Säure, in der vielleicht γ-Truxillsäure vorliegt (STOE., F., *B.* **52**, 1263). Zur Überführung in Disulfonsäuren und in Truxon durch konzentrierte und rauchende Schwefelsäure (LIEBERMANN, BERGAMI, *B.* **22**, 128, 782, 784) vgl. STOBBE, *B.* **52**, 1025. — Trennung von den Isomeren: DE J., *C.* **1919** III, 1000.

Truxon $(C_9H_6O)_x$ *(S. 953)* s. Ergw. Bd. VII/VIII, S. 438.

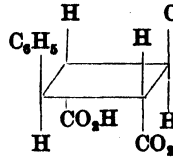
α-Truxillsäure-dichlorid $C_{18}H_{14}O_2Cl_2 = (C_6H_5)_2C_4H_4(COCl)_2$ *(S. 955)*. F: 125° (STOERMER, FOERSTER, *B.* **52**, 1264). — Liefert bei der Einw. von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff Truxon.

b) ***2.4-Diphenyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3) vom Schmelzpunkt 228°, γ-Truxillsäure*** $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot HC(CO_2H) \cdot CH \cdot CO_2H$ / $HO_2C \cdot HC \cdot CH \cdot C_6H_5$ *(S. 956)*. Hat nebenstehende Konfiguration (STOERMER, FOERSTER, *B.* **52**, 1257; ST., BACHÉR, *B.* **55**, 1869; ST., *B.* **56**, 1683; DE JONG, *Akad. Amsterdam Versl.* **26** [1917], 552). — Liefert bei der Kalischmelze ε-Truxillsäure und α-Truxillsäure (ST., F., *B.* **52**, 1257). Gibt bei Einw. von rauchender Schwefelsäure eine lösliche Sulfonsäure, aber kein Truxon (ST., F., *B.* **52**, 1265).



γ-Truxillsäure-dichlorid $C_{18}H_{14}O_2Cl_2 = (C_6H_5)_2C_4H_4(COCl)_2$ *(S. 957)*. Liefert bei mehrtägiger Behandlung mit Aluminiumchlorid Truxon (STOERMER, FOERSTER, *B.* **52**, 1265).

c) ***2.4-Diphenyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3) vom Schmelzpunkt 194°, ε-Truxillsäure, „β-Cocasäure"*** $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot HC(CO_2H) \cdot CH \cdot CO_2H$ / $HO_2C \cdot HC \cdot CH \cdot C_6H_5$ *(S. 957)*. Hat nebenstehende Konfiguration (STOERMER, NEUMAERKER, SCHMIDT, *B.* **58**, 2707; DE JONG, *Akad. Amsterdam Versl.* **26** [1917], 552). — *B.* Durch Belichten von zimtsaurem Barium, neben β-Truxinsäure (DE J., *Akad. Amsterdam Versl.* **26**, 553; *B.* **56**, 824). Bei der Kalischmelze von γ-Truxillsäure (ST., F., *B.* **52**, 1257). — F: 194° (ST., F.). — Wird beim Erhitzen mit Acetanhydrid nicht verändert (DE J.; vgl. ST., F.). Gibt mit Zimtsäure in siedendem Benzin eine bei 139° schmelzende Molekülverbindung (DE J., *Akad. Amsterdam Versl.* **27**, 1426; *C.* **1919** III, 1000). — Trennung von den Isomeren: DE J., *C.* **1919** III, 1000.



6. ***1-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.4)*** $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_4\langle \begin{matrix} C(C_6H_5)(CO_2H) \cdot CH_2 \\ CH(CO_2H) \text{——} CH_2 \end{matrix}$ *(S. 957)*. Existiert in zwei diastereoisomeren Formen (α-Isatropasäure und β-Isatropasäure), von denen jede in einer inaktiven, einer rechtsdrehenden und einer linksdrehenden Form bekannt ist.

a) ***dl-α-Isatropasäure*** $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot C_{10}H_9(CO_2H)_2$ *(S. 958)*. *B.* Durch Erhitzen von wasserfreier Atrolactinsäure auf 140—160° in CO_2-Atmosphäre (SMITH, *C.* **1919** I, 835). — F: 238,5—239° (korr.). — Lagert sich beim Kochen mit alkoh. Natriumäthylat-Lösung oder mit Barytwasser zu ca. 90% in dl-β-Isatropasäure um.

Dichlorid $C_{18}H_{14}O_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot C_{10}H_9(COCl)_2$. Nicht isoliert. Als dl-α-Isatropasäure-di-p-toluidid nachgewiesen. — *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf Atrolactinsäure (STAUDINGER, RUZICKA, *A.* **380**, 296). Beim Chlorieren von dl-α-Isatropasäure (ST., R., *A.* **380**, 297).

b) ***d-α-Isatropasäure*** $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot C_{10}H_9(CO_2H)_2$. *B.* Aus dl-α-Isatropasäure durch Umkrystallisieren des d-α-Phenäthylaminsalzes aus 50%igem Alkohol; das Salz der d-α-Isatropasäure scheidet sich zuerst aus (SMITH, *C.* **1919** I, 836). — Sintert bei nicht zu langsamem Erhitzen bei 234° unter Braunfärbung und ist erst bei 239° völlig geschmolzen. $[\alpha]_D$: +7,25° (in absol. Alkohol; c = 7). — Geht beim Kochen mit Natriumäthylat-Lösung in d-β-Isatropasäure über.

c) ***l-α-Isatropasäure*** $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot C_{10}H_9(CO_2H)_2$. *B.* Aus dl-α-Isatropasäure durch Umkrystallisieren des d-α-Phenäthylaminsalzes aus 50%igem Alkohol; das Salz der l-α-Isatropasäure bleibt in Lösung (SMITH, *C.* **1919** I, 836). — $[\alpha]_D$: —7,26° (in Alkohol; c = 6,3).

d) ***dl-β-Isatropasäure*** $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot C_{10}H_5(CO_2H)_2$ *(S. 958)*. *B.* Neben dl-α-Isatropasäure beim Erhitzen von wasserfreier Atrolactinsäure auf 200° in CO_2-Atmosphäre (SMITH, *C.* **1919** I, 835). Aus dl-α-Isatropasäure durch Kochen mit Natriumäthylat-Lösung oder mit Barytwasser (SM.). — F: 208,5—209° (korr.).

Monoäthylester $C_{20}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot C_{10}H_5(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Isatropasäure und absol. Alkohol beim Sättigen mit Chlorwasserstoff (SMITH, *C.* **1919** I, 836). — Krystalle (aus Benzin + Chloroform). F: 116° (korr.).

e) ***d-β-Isatropasäure*** $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot C_{10}H_5(CO_2H)_2$. *B.* Aus dl-β-Isatropasäure durch Umkrystallisieren des l-α-Phenäthylaminsalzes aus verd. Alkohol; das Salz der d-β-Isatropasäure ist leichter löslich (SMITH, *C.* **1919** I, 835). Aus d-α-Isatropasäure beim Kochen mit Natriumäthylat-Lösung (S.). — Krystallpulver. F: 196,5—197,5° (korr.). $[\alpha]_D$: +8,95° (in Alkohol; c = 12,6).

f) ***l-β-Isatropasäure*** $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot C_{10}H_5(CO_2H)_2$. *B.* Aus dl-β-Isatropasäure durch Umkrystallisieren des d-α-Phenäthylaminsalzes aus verd. Alkohol; das Salz der l-β-Isatropasäure ist leichter löslich (SMITH, *C.* **1919** I, 835). — F: 196,5—197°. $[\alpha]_D$: −8,8° (in Alkohol; c = 5).

4. 1.3-Dimethyl-1.3-diphenyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(2.4) oder 1.2-Dimethyl-1.2-diphenyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(3.4), „Dimethyl-truxillsäure" $C_{20}H_{20}O_4$ =

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C(CH_3) \cdot CH \cdot CO_2H \\ | \\ HO_2C \cdot HC \text{———} C(CH_3) \cdot C_6H_5 \end{matrix} \text{ oder } \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C(CH_3) \cdot CH \cdot CO_2H \\ | \\ C_6H_5 \cdot C(CH_3) \cdot CH \cdot CO_2H \end{matrix}.$$

Mol.-Gew. ebullioskopisch in Alkohol bestimmt. — *B.* Aus der niedrigerschmelzenden β-Methyl-zimtsäure im Sonnenlicht (STOERMER, FOERSTER, *B.* **52**, 1263). — F: 217—218°. Sehr wenig löslich in Benzol.

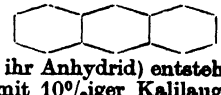
5. 2.4-Diphenyl-cyclobutan-di-[β-isobuttersäure]-(1.3) $C_{24}H_{28}O_4$ =

$$HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot HC\langle \begin{matrix} CH(C_6H_5) \\ CH(C_6H_5) \end{matrix} \rangle CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H.$$

2.4-Diphenyl-cyclobutan-bis-[α.β-dibrom-β-isobuttersäure-methylester]-(1.3) $C_{26}H_{28}O_4Br_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CBr(CH_3) \cdot CHBr \cdot HC\langle \begin{matrix} CH(C_6H_5) \\ CH(C_6H_5) \end{matrix} \rangle CH \cdot CHBr \cdot CBr(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Diphenyl-cyclobutan-bis-[α-methyl-acrylsäuremethylester]-(1.3) und Brom in Chloroform (MACLEOD, *Am.* **44**, 345). — Nadeln (aus Chloroform). F: 200—201°.

10. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_4$.

1. Anthracen-dicarbonsäure-(1.9) $C_{16}H_{10}O_4$,



s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von Aceanthrenchinon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 436) mit Braunstein oder Kaliumpermanganat in alkal. Medium oder mit Chromsäure in Eisessig (BASF, D.R.P. 280092; *C.* **1914** II, 1292; *Frdl.* **12**, 485). Anthracen-dicarbonsäure-(1.9) (bezw. ihr Anhydrid) entsteht neben anderen Verbindungen beim Kochen von Aceanthrenchinon mit 10%iger Kalilauge (LIEBERMANN, KARDOS, *B.* **47**, 1204). Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von Aceanthrenchinon-monoxim mit Eisessig, Acetanhydrid und Chlorwasserstoff auf 100° (KARDOS, *B.* **46**, 2087; D.R.P. 282711; *C.* **1915** I, 719; *Frdl.* **12**, 486). — Hellgelber Niederschlag. — Geht bei der Einw. von Säuren in das Anhydrid (Syst. No. 2485) über (BASF; K.). — $Na_2C_{16}H_8O_4 + 3H_2O$ (K.).

Dimethylester $C_{18}H_{14}O_4 = C_{14}H_8(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Anthracen-dicarbonsäure-(1.9) und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (KARDOS, *B.* **46**, 2088). — F: 149°.

Monoamid(?) $C_{16}H_{11}O_3N = C_{14}H_8(CO_2H) \cdot CO \cdot NH_2$ (?). *B.* Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von Aceanthrenchinon-monoxim mit Eisessig, Acetanhydrid und Chlorwasserstoff auf 100° (KARDOS, *B.* **46**, 2087; D.R.P. 282711; *C.* **1915** I, 719; *Frdl.* **12**, 486). — Nicht rein erhalten. Wird aus den himmelblau fluorescierenden alkalischen Lösungen durch schweflige Säure gefällt; geht bei der Einw. stärkerer Säuren oder beim Trocknen in Anthracen-dicarbonsäure-(1.9)-imid (Syst. No. 3227) über (K., *B.* **46**, 2088). Gibt mit Dimethyl-

sulfat in alkal. Lösung den Methyläther einer Enolform des Anthracen-dicarbonsäure-(1.9)-imids (Syst. No. 3239) (K., *B.* **46**, 2088). — $NaC_{16}H_{10}O_3N + 7H_2O$ (K., *B.* **46**, 2088; D.R.P. 282711). Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. — $AgC_{16}H_{10}O_3N$ (K., *B.* **46**, 2088).

2. 1.1-Diphenylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3) $C_{17}H_{12}O_4$ =  . *B.* Der Diäthylester entsteht durch Einw. von Diphenylendiazomethan auf Fumarsäurediäthylester; man verseift mit alkoh. Kalilauge (STAUDINGER, GAULE, *B.* **49**, 1957, 1958). — Tafeln (aus Eisessig). Färbt sich bei 270° braun.

Diäthylester $C_{21}H_{20}O_4 = C_{15}H_{10}(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. o. — Fast farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 104° (STAUDINGER, GAULE, *B.* **49**, 1957).

3. Dicarbonsäuren $C_{18}H_{14}O_4$.

1. ***β.γ-Diphenyl-α.γ-butadien-α.δ-dicarbonsäure, β.β'-Diphenyl-muconsäure*** $C_{18}H_{14}O_4 = HO_2C \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CO_2H$. *B.* Salze der β.β'-Diphenyl-muconsäure entstehen beim Kochen von β-Oxy-β.β'-diphenyl-α.β-dihydro-muconsäure, β.β'-Dioxy-β.β'-diphenyl-adipinsäure, 4.5-Diphenyl-5.6-dihydro-pyron-(2)-carbonsäure-(6)(?) oder 5-Oxo-2.3-diphenyl-2.5-dihydro-furan-essigsäure-(2)(?) bezw. ihrer Ester mit Alkalilauge (BESCHKE, *A.* **384**, 162; **391**, 129). — Ist nur in Form von Salzen bekannt; geht beim Ansäuern der Lösungen in 4.5-Diphenyl-5.6-dihydro-pyron-(2)-carbonsäure-(6)(?) über (B., *A.* **391**, 128; vgl. *A.* **384**, 163). Das Natriumsalz gibt in wäßr. Lösung bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium etwa gleiche Mengen der beiden stereoisomeren β.β'-Diphenyl-adipinsäuren (B., *A.* **391**, 138), bei der Reduktion mit Natriumamalgam viel höherschmelzende und wenig niedrigerschmelzende β.β'-Diphenyl-α.α'-dihydro-muconsäure (B., *A.* **384**, 166). Das Natriumsalz gibt in Wasser mit Brom 3-Brom-4.5-diphenyl-5.6-dihydro-pyron-(2)-carbonsäure-(6) (?) (B., *A.* **391**, 143), mit Jod-Kaliumjodid-Lösung die entsprechende Jodverbindung (B., *A.* **384**, 165; **391**, 146). — $Na_2C_{18}H_{12}O_4$ (bei 120°). Nadeln. Leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion, fast unlöslich in Alkohol (B., *A.* **384**, 162). — $Ag_2C_{18}H_{12}O_4$ (bei 90°) (B., *A.* **384**, 162). — $BaC_{18}H_{12}O_4$ (bei 120°). Krystalle. Unlöslich in heißem Wasser (B., *A.* **391**, 132).

Monoäthylester $C_{20}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 5-Oxo-2.3-diphenyl-2.5-dihydro-furan-essigsäure-(2)-äthylester (?) durch Behandeln mit alkoh. Natronlauge (BESCHKE, *A.* **384**, 163) oder mit Natriumäthylat-Lösung (B., *A.* **391**, 128). — Krystalle (aus Alkohol). F: 140°. — Gibt mit alkoh. Natronlauge das Natriumsalz der β.β'-Diphenyl-muconsäure (B., *A.* **384**, 164; **391**, 128). Geht beim Kochen mit Essigsäure wieder in 5-Oxo-2.3-diphenyl-2.5-dihydro-furan-essigsäure-(2)-äthylester (?) über (B., *A.* **384**, 163). Liefert mit Brom in Chloroform im Sonnenlicht oder in neutraler wäßriger Lösung unter Kühlung 3-Brom-4.5-diphenyl-5.6-dihydro-pyron-(2)-carbonsäure-(6)-äthylester (?) (B., *A.* **391**, 146). — $AgC_{20}H_{17}O_4$ (B., *A.* **384**, 163).

Diäthylester $C_{22}H_{22}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Äthyljodid auf das Silbersalz der β.β'-Diphenyl-muconsäure oder ihres Monoäthylesters (BESCHKE, *A.* **384**, 164). — Krystalle (aus Alkohol). F: 72°. — Gibt mit Brom in Chloroform im Sonnenlicht 3-Brom-4.5-diphenyl-5.6-dihydro-pyron-(2)-carbonsäure-(6)-äthylester (?) (B., *A.* **391**, 146; vgl. *A.* **384**, 164).

α-Brom-β.γ-diphenyl-α.γ-butadien-α.δ-dicarbonsäure-δ-äthylester, α-Brom-β.β'-diphenyl-muconsäure-α'-äthylester (?) $C_{20}H_{17}O_4Br = HO_2C \cdot CBr:C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (?). *B.* Durch Einw. von Natriumäthylat-Lösung auf 3-Brom-4.5-diphenyl-5.6-dihydro-pyron-(2)-carbonsäure-(6)-äthylester (?) und auf 4-Brom-5-oxo-2.3-diphenyl-2.5-dihydro-furan-essigsäure-(2)-äthylester (?) (BESCHKE, *A.* **391**, 147). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 152—153°.

α-Brom-β.γ-diphenyl-α.γ-butadien-α.δ-dicarbonsäure-diäthylester, α-Brom-β.β'-diphenyl-muconsäure-diäthylester (?) $C_{22}H_{21}O_4Br = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CBr:C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (?). *B.* Aus der vorigen Verbindung durch Behandlung mit alkoh. Salzsäure (BESCHKE, *A.* **391**, 148). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 122—123°.

2. ***Diphenyl-di-[β-acrylsäure]-(2.2')*** $C_{18}H_{14}O_4 = HO_2C \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Diphenyl-dialdehyd-(2.2') mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (MAYER, *B.* **44**, 2304; WEITZENBÖCK, *M.* **34**, 208). In geringer Menge beim Erhitzen von 2-Jod-zimtsäuremethylester mit Kupferpulver auf 270—300° und nachfolgenden Verseifen (W., *M.* **34**, 205). — Krystalle (aus Eisessig). F: 286° (Zers.) (M.), 278—283° (unter

Dunkelfärbung) (W.). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat Diphensäure (M.). Versuche zur Überführung in Pyren: M.

Diamid $C_{18}H_{16}O_2N_2 = [-C_6H_4\cdot CH{:}CH\cdot CO\cdot NH_2]_2$. Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen (WEITZENBÖCK, *M.* **34**, 209).

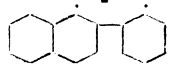
3. ***Phenanthren-diessigsäure-(9.10)*** $C_{18}H_{14}O_4 = \begin{matrix} C_6H_4\cdot C\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ | \\ C_6H_4\cdot C\cdot CH_2\cdot CO_2H \end{matrix}$ *(S. 960)*. *B.* Aus dem Natriumsalz der γ-Oxy-β.γ-diphenylen-α-butylen-α.δ-dicarbonsäure (Syst. No. 1150) oder dem Natriumsalz der zugehörigen Lactonsäure [5-Oxo-2.3-diphenylen-2.5-dihydro-furan-essigsäure-(2), Syst. No. 2619] durch Reduktion mit Natriumamalgam, mit Zinkstaub und Natronlauge oder mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium in alkal. Lösung (BESCHKE, *A.* **398**, 282, 283). Aus β.β'-Diphenylen-muconsäure (s. u.) und aus der daraus durch Umlagerung entstehenden 4.5-Diphenylen-5.6-dihydro-pyron-(2)-carbonsäure-(6) durch Reduktion mit Natriumamalgam in alkal. Lösung (B., *A.* **398**, 289, 290). — Krystalle (aus Eisessig oder Alkohol). F: 305° (B.). — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 4.5;6.7-Dibenzo-indanon-(2) (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* **59**, 2; B., *A.* **398**, 284). — $Na_2C_{18}H_{12}O_4$ (bei 110°) (B.).

Diäthylester $C_{22}H_{22}O_4 = C_{14}H_8(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 94° (BESCHKE, *A.* **398**, 283).

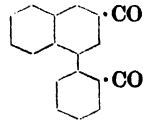
11. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_4$.

1. Dicarbonsäuren $C_{18}H_{12}O_4$.

1. ***2-[2-Carboxy-phenyl]-naphthalin-carbonsäure-(1), 2-[2-Carboxy-phenyl]-naphthoesäure-(1), Chrysodiphensäure*** $C_{18}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel *(S. 962)*. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: WEGSCHEIDER, *M.* **37**, 248. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1{,}6\times10^{-3}$ (W.).



2. ***1-[2-Carboxy-phenyl]-naphthalin-carbonsäure-(3), 4-[2-Carboxy-phenyl]-naphthoesäure-(2)*** $C_{18}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel *(S. 963)*. *B.* [Aus Allochrysoketoncarbonsäure .... (BUCHER, *Am. Soc.* **30**, 1260); SCHAARSCHMIDT, *B.* **50**, 299). — Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 288°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig. — Liefert bei Einw. von konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur Benzanthron-carbonsäure-(Bz2). Das bei der Umsetzung mit Phosphorpentachlorid in Benzol entstehende Chlorid liefert beim Behandeln mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff Benzanthron-carbonsäure-(Bz2), in Benzol Bz2-Benzoyl-benzanthron.



x-Brom-1-[2-carboxy-phenyl]-naphthalin-carbonsäure-(3) $C_{18}H_{11}O_4Br = HO_2C\cdot C_6H_3Br\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2H$ oder $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot C_{10}H_5Br\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1-[2-Carboxy-phenyl]-naphthalin-carbonsäure-(3) und Brom in Eisessig (SCHAARSCHMIDT, *B.* **50**, 302). — Gelbgraue Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 282°. — Gibt bei aufeinanderfolgender Einw. von Phosphorpentachlorid und Aluminiumchlorid in Benzol x-Brom-Bz2-benzoyl-benzanthron.

3. ***9.10-Bis-carboxymethylen-9.10-dihydro-phenanthren, β.β'-Diphenylen-muconsäure*** $C_{18}H_{12}O_4 = \begin{matrix} C_6H_4\cdot C{:}CH\cdot CO_2H \\ | \\ C_6H_4\cdot C{:}CH\cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Durch Einw. von heißer wäßrig-alkoholischer Natronlauge auf 5-Oxo-2.3-diphenylen-2.5-dihydro-furan-essigsäure-(2)-äthylester (BESCHKE, *A.* **398**, 287). — Nicht rein erhalten. Citronengelbes Krystallpulver. — Wird bei 200° farblos und geht in 4.5-Diphenylen-5.6-dihydro-pyron-(2)-carbonsäure-(6) über. Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig Phenanthrenchinon. Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkal. Lösung Phenanthren-diessigsäure-(9.10). — $Ag_2C_{18}H_{10}O_4$ (bei 90°). Schwach gelber Niederschlag. — $BaC_{18}H_{10}O_4$ (bei 110°). Krystallinisch.

Monoäthylester $C_{20}H_{16}O_4 = \begin{matrix} C_6H_4\cdot C{:}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ | \\ C_6H_4\cdot C{:}CH\cdot CO_2H \end{matrix}$. *B.* Durch Einw. von kalter Natriumäthylat-Lösung auf 5-Oxo-2.3-diphenylen-2.5-dihydro-furan-essigsäure-(2)-äthylester (BESCHKE, *A.* **398**, 286). — Nicht rein erhalten. Citronengelb. — Geht bei längerem Aufbewahren, beim Erwärmen auf dem Wasserbad oder beim Auflösen in siedendem Eisessig in 4.5-Diphenylen-5.6-dihydro-pyron-(2)-carbonsäure-(6)-äthylester über. — $AgC_{20}H_{15}O_4$. Gelbliches Pulver. Zersetzt sich bei ca. 80°.

2. Dicarbonsäuren $C_{22}H_{20}O_4$.

1. ***δ-Phenyl-γ-benzal-α.ζ-heptadien-α.η-dicarbonsäure*** $C_{22}H_{20}O_4 = HO_2C\cdot CH:CH\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. Diese Konstitution kommt wahrscheinlich der im *Hptw. (S. 965)* als 2.4-Diphenyl-cyclobutan-di-[β-acrylsäure]-(1.3) $HO_2C\cdot CH:CH\cdot HC<\begin{matrix}CH(C_6H_5)\\CH(C_6H_5)\end{matrix}>CH\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ aufgeführten Verbindung zu (STOBBE, HENSEL, SIMON, *J. pr.* [2] 110, 134; vgl. a. RIBER, *B.* 46, 338). — Bleibt beim Erhitzen auf 250° in geschmolzenem Phenanthren unverändert (ST., *B.* 45, 3400). Gibt bei der Oxydation mit Permanganat Benzoesäure, Oxalsäure und Spuren einer bei 134° schmelzenden gesättigten Säure, aber keine α-Truxillsäure (R.).

2. ***2 (oder 3)-Phenyl-4-styryl-cyclobutan-carbonsäure-(1)-[β-acrylsäure]-(3 oder 2), dimere Cinnamalessigsäure*** $C_{22}H_{20}O_4 =$ $C_6H_5\cdot HC\cdot CH\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ / $HO_2C\cdot HC\cdot CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5\cdot HC\cdot CH\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ / $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot HC\cdot CH\cdot CO_2H$ [1]. *B.* Durch Einw. von Sonnenlicht auf Cinnamalessigsäure (RIBER, *B.* 46, 335). — Nadeln (aus Methylal + Benzol). F: 219°. Unlöslich in Ligroin, sehr wenig löslich in Aceton und Benzol. — Liefert bei der Oxydation mit alkal. Permanganatlösung Benzoesäure, Oxalsäure und 4-Phenyl-cyclobutan-tricarbonsäure-(1.2.3)(?). — $Ag_2C_{22}H_{18}O_4$.

3. **2.4-Diphenyl-cyclobutan-bis-[α-methyl-acrylsäure]-(1.3)** $C_{24}H_{24}O_4 = HO_2C\cdot C(CH_3):CH\cdot HC<\begin{matrix}CH(C_6H_5)\\CH(C_6H_5)\end{matrix}>CH\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Sonnenlicht auf α-Methyl-cinnamalessigsäure in wäßr. Suspension (MACLEOD, *Am.* 44, 343). — Prismen (aus Alkohol). F: 253—254°. Löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, unlöslich in Chloroform, Benzol und Äther. — Geht bei der Destillation unter 32 mm Druck wieder in α-Methyl-cinnamalessigsäure über. Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in sodaalkalischer Lösung α-Truxillsäure, Benzoesäure und Oxalsäure.

Dimethylester $C_{26}H_{28}O_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4[CH:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3]_2$. Krystalle (aus Methanol). F: 126,5—127° (MACLEOD, *Am.* 44, 345).

12. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_4$.

1. Dicarbonsäuren $C_{21}H_{16}O_4$.

1. ***Triphenylmethan-dicarbonsäure-(4.4')(?)*** $C_{21}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot CH(C_6H_4\cdot CO_2H)_2$(?). *B.* Neben Triphenylmethan-tricarbonsäure-(4.4'.4'')(?) durch Umsetzen von Triphenylmethan mit Oxalylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasser (LIEBERMANN, *B.* 45, 1210). — Krystalle (aus Toluol). Schmilzt unter Zersetzung gegen 174°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig.

2. ***2-[Indenyl-(1)]-inden-malonsäure-(1)*** $C_{21}H_{16}O_4 =$ $H_2C<\begin{matrix}C_6H_4\\CH\end{matrix}>C\cdot C(CH_2\cdot C_6H_4):C\cdot CH(CO_2H)_2$.

2-[Indenyl-(1)]-inden-cyanessigsäure-(1)-äthylester $C_{22}H_{19}O_2N = C_9H_7\cdot C_9H_6\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben Anhydro-bis-α-hydrindon bei der Umsetzung von α-Hydrindon mit Cyanessigester in Natriumäthylat-Lösung (INGOLD, THORPE, *Soc.* 115, 151). — Rötlichbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 88—89°. — Gibt mit Natriumäthylat eine gelbe Natriumverbindung.

2. 2.4-Dibenzyl-benzol-dicarbonsäure-(1.5), 4.6-Dibenzyl-isophthalsäure $C_{22}H_{18}O_4 = (C_6H_5\cdot CH_2)_2C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 2.4-Dibenzoyl-benzol-dicarbonsäure-(1.5) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor

[1] Zur Konstitution vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] STOBBE, HENSEL, SIMON, *J. pr.* [2] 110, 132.

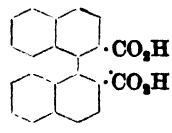
auf 140—150° im Einschlußrohr (PHILIPPI, *M.* **34**, 711). — Gelbliche Krystalle. Zersetzt sich langsam bei ca. 200°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, Aceton und Essigester, sehr wenig in Benzol, unlöslich in Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff.

3. 2.4-Bis-[4-methyl-benzyl]-benzol-dicarbonsäure-(1.5), 4.6-Bis-[4-methyl-benzyl]-isophthalsäure $C_{24}H_{22}O_4 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von 2.4-Di-p-toluyl-benzol-dicarbonsäure-(1.5) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor auf 135—145° im Einschlußrohr (PHILIPPI, *M.* **34**, 714). — Gelbliche Krystalle (aus Eisessig). Erweicht beim Erhitzen allmählich, schmilzt unscharf bei ca. 238°.

13. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-30}O_4$.

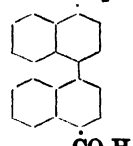
1. Dicarbonsäuren $C_{22}H_{14}O_4$.

1. ***Dinaphthyl-(1.1')-dicarbonsäure-(2.2')*** $C_{22}H_{14}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.2'-Diamino-dinaphthyl-(1.1') durch Diazotieren, Umsetzen mit Kaliumkupfercyanür und Erhitzen des entstandenen Dinitrils mit alkoh. Natronlauge auf ca. 175° (BASF, s. KALB, *B.* **47**, 1729). — Krystalle (aus Xylol). F: 266°. — Liefert bei aufeinanderfolgender Einw. von Phosphorpentachlorid und Aluminiumchlorid in Nitrobenzol Anthanthron (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 451).



Diäthylester $C_{26}H_{22}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_{10}H_6 \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Chlor-naphthoesäure-(2)-äthylester beim Erhitzen mit Kupferpulver und etwas Jod auf 300° (KALB, D. R. P. 280787; *C.* **1915** I, 75; *Frdl.* **12**, 498). — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad Anthanthron.

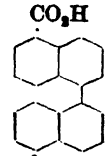
2. ***Dinaphthyl-(1.1')-dicarbonsäure-(4.4')*** $C_{22}H_{14}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen des Dinitrils (s. u.) mit alkoh. Natronlauge auf 160—190° im Einschlußrohr (SEER, SCHOLL, *A.* **398**, 88). — Krystalle (aus Nitrobenzol). Schmilzt bei raschem Erhitzen im zugeschmolzenen Röhrchen bei 349—350°. Sehr wenig löslich in Eisessig und Chloroform mit blauvioletter Fluorescenz, schwer in siedendem Nitrobenzol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.



Dichlorid $C_{22}H_{12}O_2Cl_2 = ClOC \cdot C_{10}H_6 \cdot C_{10}H_6 \cdot COCl$. *B.* Aus Dinaphthyl-(1.1')-dicarbonsäure-(4.4') und Phosphorpentachlorid in siedendem Phosphoroxychlorid (SEER, SCHOLL, *A.* **398**, 89). — Hellbraune Krystalle (aus Benzol). — Gibt mit Benzol und Aluminiumchlorid in Nitrobenzol bei 70—75° 4.4'-Dibenzoyl-dinaphthyl-(1.1').

Dinitril, 4.4'-Dicyan-dinaphthyl-(1.1') $C_{22}H_{12}N_2 = NC \cdot C_{10}H_6 \cdot C_{10}H_6 \cdot CN$. *B.* Aus 4.4'-Diamino-dinaphthyl-(1.1') durch Diazotieren und Umsetzen mit Kaliumkupfercyanür (SEER, SCHOLL, *A.* **398**, 87). — Hellgelbe Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr bei 280—281° (S., SCH.). Sublimiert bei langsamem Erhitzen oberhalb 260° und schmilzt allmählich zusammen (S., SCH.). Sehr wenig löslich in Alkohol, schwer in Eisessig und Aceton, leichter in Benzol, Essigester und Amylalkohol (S., SCH.). Fluoresciert in verd. Lösungen bläulich, in konzentrierteren grün (S., SCH.). — Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 140—145° 3.10-Dicyan-perylen (S. 422) (WEITZENBÖCK, SEER, *B.* **46**, 1999). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und fluoresciert grün (S., SCH.).

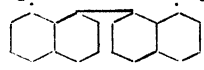
3. ***Dinaphthyl-(1.1')-dicarbonsäure-(5.5')*** $C_{22}H_{14}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Der Dimethylester entsteht beim Erhitzen von 5-Jod-naphthoesäure-(1)-methylester mit Kupferpulver auf 220—240° in CO_2-Atmosphäre; man verseift durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (SEER, SCHOLL, *A.* **398**, 93, 94). — Mikroskopische Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 359—360° bei raschem Erhitzen. Sehr wenig löslich in Eisessig und Xylol, schwer in Nitrobenzol. Löst sich in konz. Schwefelsäure beim Erwärmen mit gelber Farbe.



Dimethylester $C_{24}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_{10}H_6 \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* s. o. — Gelbliche Nadeln (aus Methanol). F: 173—174° (SEER, SCHOLL, *A.* **398**, 93). Schwer löslich in Methanol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

Dichlorid $C_{22}H_{12}O_2Cl_2 = ClOC \cdot C_{10}H_6 \cdot C_{10}H_6 \cdot COCl$. *B.* Aus Dinaphthyl-(1.1')-dicarbonsäure-(5.5') und Phosphorpentachlorid bei 120—130° (SEER, SCHOLL, *A.* **398**, 94). — Gibt mit Benzol und Aluminiumchlorid in Nitrobenzol bei 70—80° 5.5'-Dibenzoyl-dinaphthyl-(1.1').

4. *Dinaphthyl-(1.1')-dicarbonsäure-(8.8')* $C_{22}H_{14}O_4$, HO_2C CO_2H s. nebenstehende Formel.



Diäthylester $C_{26}H_{22}O_4 = [C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_{10}H_6-]_2$. *B.* Durch Erhitzen von 8-Chlor-naphthoesäure-(1)-äthylester mit Kupferpulver und etwas Jod auf 290° (KALB, *B.* 47, 1728; D. R. P. 280787; *C.* 1915 I, 75; *Frdl.* 12, 498). — Gelbliche Tafeln (aus Aceton). F: 183°. Schwer löslich in Äther und Benzol. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure Anthanthron (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 451). Liefert in Eisessig-Lösung mit Brom ein Bromderivat (F: 176—177°), mit konz. Salpetersäure ein Nitroderivat; beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure gehen diese Verbindungen in die entsprechenden Derivate des Anthanthrons über (K., D. R. P. 280787).

2. Dicarbonsäuren $C_{24}H_{18}O_4$.

1. *p-Phenylen-bis-[α-phenyl-acrylsäure]* $C_{24}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot C(CO_2H):CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot C_6H_5$.

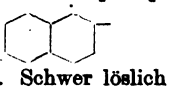
Dinitril, 1.4-Bis-[β-cyan-styryl]-benzol $C_{24}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot C(CN):CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CN) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Terephthalaldehyd und Benzylcyanid in Gegenwart von Kalilauge in Alkohol (KAUFFMANN, *B.* 50, 525). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 242°. Zeigt gelbe Fluorescenz. Sehr wenig löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

1.4-Bis-[4-nitro-β-cyan-styryl]-benzol $C_{24}H_{14}O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CN):CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CN) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus Terephthalaldehyd und 4-Nitro-benzylcyanid in Gegenwart von Kalilauge in Alkohol (KAUFFMANN, *B.* 50, 1620). — Gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 300°. Sehr wenig löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Zeigt in festem Zustand orangegelbe, in Lösung schwach grüne Fluorescenz.

2. *α,α'-Dibenzal-p-phenylendiessigsäure* $C_{24}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot C(CO_2H):CH \cdot C_6H_5$.

α,α'-Bis-[2-nitro-benzal]-p-phenylendiessigsäure $C_{24}H_{16}O_8N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot C(CO_2H):CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Neben α-[2-Nitro-benzal]-p-phenylendiessigsäure beim Erhitzen von 2-Nitro-benzaldehyd mit p-phenylendiessigsaurem Kalium und Acetanhydrid auf 140—175° (WEITZENBÖCK, KLINGLER, *M.* 39, 318). — Gelbliche Prismen (aus Eisessig). F: 308°.(Zers.). Leicht löslich in siedendem Eisessig und Nitrobenzol, schwer in Alkohol, Äther und Xylol, unlöslich in Benzol, Ligroin und Wasser.

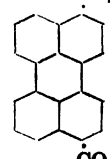
3. *Dinaphthyl-(2.2')-diessigsäure-(1.1')* $C_{26}H_{18}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Dinitril entsteht aus 1.1'-Bis-brommethyl-dinaphthyl-(2.2') und Kaliumcyanid in siedendem Alkohol; man verseift durch Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf 150° im Einschlußrohr (WEITZENBÖCK, *M.* 39, 311, 312). — Nadeln (aus Toluol). F: 285—287°. Schwer löslich in Toluol.



Dinitril $C_{26}H_{16}N_2 = [NC \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_6-]_2$. *B.* s. o. — Krystalle (aus Benzol). F: 264° (WEITZENBÖCK, *M.* 39, 312). Schwer löslich in Eisessig und Benzol.

14. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-32}O_4$.

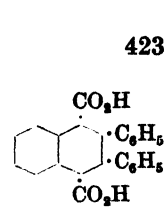
1. Perylen-dicarbonsäure-(3.10) $C_{22}H_{12}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Dinitril durch Erhitzen mit alkoh. Natronlauge auf 150—180° (WEITZENBÖCK, SEER, *B.* 46, 1999). — Rotbraune Nadeln (aus Nitrobenzol). 1 g löst sich in ca. 1 l heißem Nitrobenzol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist zunächst rotviolett und wird allmählich braunrot. Löslich in verd. Alkalien und in Ammoniak mit gelber Farbe und starker grüner Fluorescenz. — Gibt ein gelbbraunes Natriumsalz.



Diäthylester $C_{26}H_{20}O_4 = C_{20}H_{10}(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der Perylen-dicarbonsäure-(3.10) und Äthyljodid bei 100° (WEITZENBÖCK, SEER, *B.* 46, 1999). — Ziegelrote Blättchen (aus Xylol). F: 247—248°. Löslich in Xylol mit gelber Farbe und leuchtend grüner Fluorescenz.

Dinitril, 3.10-Dicyan-perylen $C_{22}H_{10}N_2 = C_{20}H_{10}(CN)_2$. *B.* Aus 4.4'-Dicyan-dinaphthyl-(1.1') durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 140—145° (WEITZENBÖCK, SEER, *B.* 46, 1999). — Braune Nadeln (aus Anilin). F: 368—369° (im geschlossenen Röhrchen). Sehr wenig löslich in Eisessig und Xylol mit intensiv grüner Fluorescenz, leichter in Nitrobenzol und Anilin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotbraun.

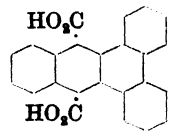
2. 2.3-Diphenyl-naphthalin-dicarbonsäure-(1.4) $C_{24}H_{16}O_4$, s. nebenstehende Formel.



Amid-nitril $C_{24}H_{16}ON_2 = (C_6H_5)_2C_{10}H_4(CN)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Benzil und o-Xylylendicyanid in Natriummethylat-Lösung bei längerem Aufbewahren (HINSBERG, *B.* **43**, 1362). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 290°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, löslich in Chloroform.

15. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-34}O_4$.

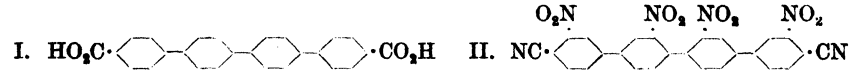
1. 1.2; 3.4-Dibenzo-anthracen-dicarbonsäure-(9.10) $C_{24}H_{14}O_4$, s. nebenstehende Formel.



Amid-nitril $C_{24}H_{14}ON_2 = C_{22}H_{12}(CN)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Phenanthrenchinon und o-Xylylendicyanid in Natriummethylat-Lösung bei längerem Aufbewahren (HINSBERG, *B.* **43**, 1362). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 306°. Fast unlöslich in Chloroform, schwer in Alkohol und Eisessig. — Gibt beim Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge auf 150° eine blaßgelbe, in allen Lösungsmitteln schwer lösliche Substanz, in der vielleicht das entsprechende Diamid vorliegt. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird beim Erwärmen gelbrot.

2. Benzerythrendicarbonsäure $C_{26}H_{18}O_4$, s. Formel I.

Tetranitro-benzerythren-dicarbonsäuredinitril, Tetranitro-dicyan-benzerythren $C_{26}H_{12}O_8N_6$, s. Formel II. *B.* Aus 3.3'-Dinitro-benzidin durch Diazotieren in stark schwefel-



saurer Lösung und Umsetzen mit Kaliumkupfercyanür-Lösung (CAIN, COULTHARD, MICKLETHWAIT, *Soc.* **103**, 2082). — Gelbes amorphes Pulver (aus Essigsäure). F: 195—198° (Zers.). Unlöslich in Äther, Benzol und Alkohol, löslich in Eisessig.

3. α.α.β.β-Tetraphenyl-äthan-α.β-dicarbonsäure, Tetraphenylbernsteinsäure $C_{28}H_{22}O_4 = HO_2C\cdot C(C_6H_5)_2\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2H$.

Tetraphenylbernsteinsäuredinitril $C_{28}H_{20}N_2 = NC\cdot C(C_6H_5)_2\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CN$ *(S. 970)*. *B.* Aus N.N'-Bis-[α-chlor-β.β-diphenyl-äthyliden]-hydrazin (S. 282) beim Kochen mit Natronlauge oder beim Behandeln mit alkoh. Natriummethylat-Lösung oder Natriumäthylat-Lösung in Essigester in der Kälte (STOLLÉ, SCHMIDT, *B.* **45**, 3114, 3115). Aus 3.6-Bis-diphenylmethylen-3.6-dihydro-1.2.4.5-tetrazin beim Erhitzen auf ca. 170° oder bei längerem Kochen mit Benzol (ST., SCH., *B.* **45**, 3122). — Prismen (aus Essigester). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig Diphenylessigsäurenitril (ST., SCH., *B.* **45**, 3114). Liefert mit Chlor im Licht der Quecksilberlampe ein Tetrachlorderivat $C_{28}H_{16}N_2Cl_4$ (Prismen aus Ligroin. F: 164°) (ST., SCH., *B.* **45**, 3115).

4. α.α.δ.δ-Tetraphenyl-butan-α.δ-dicarbonsäure, α.α.α'.α'-Tetraphenyladipinsäure $C_{30}H_{26}O_4 = HO_2C\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)_2\cdot CO_2H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei der Einw. von Kohlendioxyd auf die α.δ-Dinatriumverbindung des α.α.δ.δ-Tetraphenyl-butans (Syst. No. 2357) (SCHLENK, APPENRODT, MICHAEL, THAL, *B.* **47**, 478). — Krystalle (aus verd. Aceton). F: 290°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Aceton.

16. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-36}O_4$.

1. α.β-Diphenyl-α.β-bis-[4-carboxy-phenyl]-äthylen, α.α'-Diphenyl-stilben-dicarbonsäure-(4.4') $C_{28}H_{20}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

x.x-Dibrom-α.α'-diphenyl-stilben-dicarbonsäure-(4.4') $C_{28}H_{18}O_4Br_2$. *B.* Durch Einw. von Brom auf 4-Benzyl-benzoesäure bei 110—120° (BAUER, ENDRES, *J. pr.* [2] **87**, 547). — Nadeln (aus Benzol). F: 260—262°. Löslich in Alkohol, Eisessig und Xylol.

2. 1.3-Diphenyl-cyclobutan-bis-[α-phenyl-propionsäure]-(2.4) $C_{34}H_{32}O_4 = HO_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot HC\langle \begin{matrix} CH(C_6H_5) \\ CH(C_6H_5) \end{matrix} \rangle CH \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

1.3-Diphenyl-cyclobutan-bis-[α.β-dibrom-α-phenyl-propionsäure-nitril]-(2.4), 1.3-Diphenyl-2.4-bis-[α.β-dibrom-β-phenyl-β-cyan-äthyl]-cyclobutan $C_{34}H_{28}N_2Br_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4[CHBr \cdot CBr(C_6H_5) \cdot CN]_2$. *B.* Bei der Einw. von Brom in Chloroform im Licht auf das bei 197° schmelzende 1.3-Diphenyl-2.4-bis-[β-cyan-styryl]-cyclobutan (STOBBE, *B.* 45, 3405). — F: 276°. — Gibt beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig das bei 215° schmelzende 1.3-Diphenyl-2.4-bis-[β-cyan-styryl]-cyclobutan (ST., KUHRMANN, *B.* 58, 87).

17. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-38}O_4$.

1. α.α; α'.α'-Bis-diphenylen-bernsteinsäure, Difluorenyl-(9.9')-dicarbonsäure-(9.9') $C_{28}H_{18}O_4 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\rangle C(CO_2H) \cdot C(CO_2H)\langle \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}$.

Dimethylester $C_{30}H_{22}O_4 = C_{26}H_{16}(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von fein verteiltem Silber auf Diphenylenchloressigsäuremethylester in Benzol bei 100° (KOLVENBACH, Dissertation [Königsberg 1897], S. 34). Durch Umsetzung von in Benzol gelöstem Bis-diphenylenbernsteinsäuredichlorid mit Natriummethylat-Lösung (STOLLÉ, WOLF, *B.* 46, 2251). — Krystalle (aus Eisessig). F: 237—238° (K.), 237° (St., W.). Fast unlöslich in heißem Alkohol, schwer löslich in Benzol, Chloroform, Äther und Eisessig (K.).

Diäthylester $C_{32}H_{26}O_4 = C_{26}H_{16}(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ *(S. 970)*. *B.* Durch Einw. von Jod auf die Natriumverbindung oder die Kaliumverbindung des Diphenylenessigsäureäthylesters in Alkohol + Äther (WISLICENUS, MOCKER, *B.* 46, 2778). Durch Umsetzung von Bis-diphenylenbernsteinsäuredichlorid mit Natriumäthylat-Lösung (STOLLÉ, WOLF, *B.* 46, 2251). — Krystalle (aus Alkohol). F: 168° (St., Wo.), 167—168° (Wi., M.). Leicht löslich in heißem Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol (St., Wo.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos und wird oberhalb 100° purpurrot, bei ca. 200° dunkelgrün (Wi., M.).

Dichlorid $C_{28}H_{16}O_2Cl_2 = C_{26}H_{16}(COCl)_2$. *B.* Neben Diphenylenessigsäurechlorid bei mehrstündigem Kochen von Diphenylenessigsäure mit 2 Tln. Thionylchlorid (STOLLÉ, WOLF, *B.* 46, 2250). Durch Einw. von Chlor auf Diphenylenessigsäurechlorid in siedendem Tetrachlorkohlenstoff (St., W.). — Krystalle (aus Benzol). F: 213° (Zers.). Leicht löslich in heißem Benzol, schwer in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr Difluorenyl-(9.9').

Dinitril, 9.9'-Dicyan-difluorenyl-(9.9') $C_{28}H_{16}N_2 = C_{26}H_{16}(CN)_2$. *B.* Aus N.N'-Bis-[α-chlor-β.β-diphenylen-äthyliden]-hydrazin (S. 293) in Benzol durch Einw. von Natriumäthylat-Lösung, Ammoniak, Quecksilberoxyd oder Bleioxyd oder von Zinkstaub und Eisessig (STOLLÉ, MÜNZEL, WOLF, *B.* 46, 2343). Aus 3.6-Difluorenyliden-3.6-dihydro-1.2.4.5-tetrazin beim Erhitzen auf 240° oder bei längerem Kochen mit Benzol (St., M., W., *B.* 46, 2351). — Krystallpulver (aus Benzol). F: 242°. Löslich in heißem Benzol und Eisessig, schwer löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. Unlöslich in Alkalien. — Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig Diphenylenessigsäureamid. Gibt beim Kochen mit starker Natriumäthylat-Lösung Difluorenyl-(9.9').

2. α.β-Bis-[9-carboxy-fluorenyl-(9)]-äthan, α.α; α'.α'-Bis-diphenylen-adipinsäure $C_{30}H_{22}O_4 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\rangle C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)\langle \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}$. *B.* Der Diäthylester entsteht durch Einw. von Äthylenbromid auf die Natrium- oder Kaliumverbindung des Diphenylenessigsäureäthylesters in Alkohol + Äther; man erhält die freie Säure durch mehrtägige Einw. von kalter alkoholischer Natronlauge (WISLICENUS, MOCKER, *B.* 46, 2786). — Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: ca. 260° (Zers.). Löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer löslich in Benzol und Petroläther, fast unlöslich in siedendem Wasser.

Diäthylester $C_{34}H_{30}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_{13}H_8 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_{13}H_8 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. o. — Nadeln (aus Alkohol). F: 179—180° (WISLICENUS, MOCKER, *B.* 46, 2786). Löslich in Äther, Benzol und Eisessig, schwer löslich in Petroläther. — Gibt mit alkoh. Natronlauge in der Kälte die freie Säure, bei Siedetemperatur α.β-Di-fluorenyl-(9)-äthan. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird oberhalb 100° grünlichgelb, oberhalb 200° grün, bei weiterem Erhitzen braun.

18. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-40}O_4$.

1.3-Diphenyl-cyclobutan-bis-[α-phenyl-acrylsäure]-(2.4) $C_{34}H_{28}O_4$ = $HO_2C{\cdot}C(C_6H_5){:}CH{\cdot}HC\langle^{CH(C_6H_5)}_{CH(C_6H_5)}\rangle CH{\cdot}CH{:}C(C_6H_5){\cdot}CO_2H$.

Dinitril, 1.3-Diphenyl-2.4-bis-[β-cyan-styryl]-cyclobutan $C_{34}H_{26}N_2 = (C_6H_5)_2C_4H_4[CH{:}C(C_6H_5){\cdot}CN]_2$.

a) Bei 197° schmelzende Form, dimeres Cinnamalbenzylcyanid A. *B.* Aus Cinnamalbenzylcyanid beim Belichten von Lösungen in Benzol oder Chloroform (STOBBE, *B.* **45**, 3403; vgl. ST., KUHRMANN, *B.* **58**, 85). — Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). F: 197°; schwer löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, leicht in Chloroform (ST.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: ST., K. — Ist in siedender Benzol-Lösung beständig; wird durch Erhitzen für sich auf 100—110°, mit Trichloressigsäure auf 60—80° oder mit Naphthalin auf 100° wieder in Cinnamalbenzylcyanid umgewandelt (ST., K., *B.* **58**, 85, 87; vgl. ST., *B.* **45**, 3404). Geht bei mäßigem Erwärmen in unverdünntem Zustand oder bei 2-stündigem Kochen mit Eisessig in das dimere Cinnamalbenzylcyanid B (s. u.) über (ST., K., *B.* **58**, 87). Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in eiskalter sodaalkalischer Lösung α-Truxillsäure und Benzoylcyanid (ST., *B.* **45**, 3404). Durch Einw. von Brom in Chloroform im Licht erhält man 1.3-Diphenyl-cyclobutan-bis-[α.β-dibrom-α-phenyl-propionsäurenitril]-(2.4) und das dimere Cinnamalbenzylcyanid B (s. u.) (ST., *B.* **45**, 3405).

b) Bei 215° schmelzende Form, dimeres Cinnamalbenzylcyanid B. Zur Konstitution vgl. STOBBE, KUHRMANN, *B.* **58**, 85. — *B.* Neben dimerem Cinnamalbenzylcyanid A (s. o.) beim Belichten von Cinnamalbenzylcyanid in Benzol oder Chloroform in Gegenwart von Jod (ST., K.). Neben 1.3-Diphenyl-cyclobutan-bis-[α.β-dibrom-α-phenyl-propionsäurenitril]-(2.4) bei der Einw. von Brom auf dimeres Cinnamalbenzylcyanid A in Chloroform im Licht (ST., *B.* **45**, 3405, 3406). Aus dimerem Cinnamalbenzylcyanid A bei mäßigem Erwärmen für sich oder bei 2-stündigem Kochen mit Eisessig (ST., K., *B.* **58**, 85, 87). Aus 1.3-Diphenyl-cyclobutan-bis-[α.β-dibrom-α-phenyl-propionsäurenitril]-(2.4) beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig (ST., K.). — Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). F: 215°; schwer löslich in Benzol und Alkohol (ST.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: ST., K. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat α-Truxillsäure und Benzoylcyanid (ST., K.). Addiert kein Brom (ST., K.).

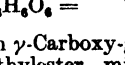
19. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-58}O_4$.

α.α'-Diphenyl-α.α'-bis-diphenylyl-p-phenylendiessigsäure $C_{46}H_{34}O_4$ = $C_6H_5{\cdot}C_6H_4{\cdot}C(C_6H_5)(CO_2H){\cdot}C_6H_4{\cdot}C(C_6H_5)(CO_2H){\cdot}C_6H_4{\cdot}C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Kohlendioxyd auf p-Phenylen-bis-[phenyl-diphenylyl-methyl-natrium] (Syst. No. 2357) (SCHLENK, APPENRODT, MICHAEL, THAL, *B.* **47**, 481). — Nicht rein erhalten. Fast unlöslich in Wasser und in organischen Lösungsmitteln; löslich in verd. Alkalien.

C. Tricarbonsäuren.

1. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_6$.

1. Tricarbonsäuren $C_6H_6O_6$.

1. ***Cyclopropan-tricarbonsäure-(1.1.2)*** $C_6H_6O_6$ =  Inakt. Form *(S. 971)*. *B.* Der Triäthylester entsteht neben γ-Carboxy-glutaconsäure-triäthylester beim Kochen von α-Brom-α-carboxy-glutarsäuretriäthylester mit Diäthylanilin (THORPE, *Soc.* **101**, 255). Die freie Säure erhält man in sehr geringer Menge bei der Oxydation von „2.2-Dimethyl-norcamphan-3-spiro-cyclopropan-carbonsäure" (S. 53) mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung (BUCHNER, WEIGAND, *B.* **46**, 767).

2. ***trans-Cyclopropan-tricarbonsäure-(1.2.3)*** $C_6H_6O_6$ = $HO_2C{\cdot}HC\langle^{CH{\cdot}CO_2H}_{CH{\cdot}CO_2H}$ *(S. 971)*. *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation von 2-Methyl-2.5-isopropyliden-bicyclo-[0.1.4]-heptan-carbonsäure-(7) (S. 53) mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung

(BUCHNER, WEIGAND, *B.* **46**, 2116). {Der Trimethylester entsteht ..... *A.* **273**, 241, 245}; vgl. DARAPSKY, *B.* **43**, 1121) oder direkt durch rasches Erhitzen von Diazoessigsäuremethylester auf 150—160° (D.). Analog erhält man den Triäthylester beim Erhitzen von Pyrazolin-tricarbonsäure-(3.4.5)-triäthylester bezw. des bei längerem Erwärmen von Diazoessigsäureäthylester auf 120—130° entstehenden Reaktionsproduktes auf 170—180° (D., *B.* **43**, 1124).

Trimethylester $C_9H_{12}O_6 = C_3H_3(CO_2 \cdot CH_3)_3$ *(S. 972)*. *B.* s. o. — Nadeln (aus Methanol). F: 56—57° (BUCHNER, WEIGAND, *B.* **46**, 2117; DARAPSKY, *B.* **43**, 1121). Kp_{10}: 147° (D.).

Triäthylester $C_{12}H_{18}O_6 = C_3H_3(CO_2 \cdot C_2H_5)_3$. *B.* s. o. bei der Säure. — Kp_9: 159—160° (DARAPSKY, *B.* **43**, 1124).

2. Tricarbonsäuren $C_7H_8O_6$.

1. ***Cyclobutan-tricarbonsäure-(1.2.3)*** $C_7H_8O_6 = \begin{matrix} HO_2C \cdot HC \cdot CH \cdot CO_2H \\ H_2C \cdot CH \cdot CO_2H \end{matrix}$

a) ***Höherschmelzende Form*** $C_7H_8O_6 = C_4H_5(CO_2H)_3$. *B.* Beim Erhitzen der niedrigerschmelzenden Form (s. u.) mit konz. Salzsäure auf 180° (GOLDSWORTHY, PERKIN, *Soc.* **105**, 2670). — Tafeln. F: 168—170°. Leicht löslich in Wasser, schwer in konz. Salzsäure. — Liefert ein sehr wenig lösliches Bariumsalz.

b) ***Niedrigerschmelzende Form*** $C_7H_8O_6 = C_4H_5(CO_2H)_3$. *B.* Beim Erhitzen von Cyclobutan-pentacarbonsäure-(1.1.2.2.3) auf 190° (GOLDSWORTHY, PERKIN, *Soc.* **105**, 2670). — Krystalle (aus konz. Salzsäure). F: 141—143°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 180° die höherschmelzende Form. — Liefert ein sehr wenig lösliches Bariumsalz.

Triäthylester $C_{13}H_{20}O_6 = C_4H_5(CO_2 \cdot C_2H_5)_3$. *B.* Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit 10%iger alkoholischer Schwefelsäure (GOLDSWORTHY, PERKIN, *Soc.* **105**, 2670). — Öl. Kp_{40}: 195—197°.

2. ***1-Methyl-cyclopropan-tricarbonsäure-(1.2.3)*** $C_7H_8O_6 = \begin{matrix} HO_2C \cdot HC \\ HO_2C \cdot HC \end{matrix} \!\!>\!\! C \!<\!\! \begin{matrix} CO_2H \\ CH_3 \end{matrix}$ *(S. 973)*. *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation von 1-Methyl-2.4-isopropyliden-bicyclo-[0.1.4]-heptan-carbonsäure-(7) (S. 53) mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung (BUCHNER, REHORST, *B.* **46**, 2686). — Krystalle (aus Äther). F: 192°.

Trimethylester $C_{10}H_{14}O_6 = CH_3 \cdot C_3H_2(CO_2 \cdot CH_3)_3$ *(S. 973)*. Prismen (aus Äther oder Wasser). F: 76,5° (BUCHNER, REHORST, *B.* **46**, 2687). Ziemlich leicht löslich in Äther.

3. Cyclopentan-tricarbonsäure-(1.2.4) $C_8H_{10}O_6 = \begin{matrix} HO_2C \cdot HC \cdot CH_2 \\ HO_2C \cdot HC \cdot CH_2 \end{matrix} \!\!>\!\! CH \cdot CO_2H$.

a) Höherschmelzende Form $C_8H_{10}O_6 = C_5H_7(CO_2H)_3$ *(S. 973)*. F: 146—148° (GOLDSWORTHY, PERKIN, *Soc.* **105**, 2673).

b) Niedrigerschmelzende Form $C_8H_{10}O_6 = C_5H_7(CO_2H)_3$ *(S. 973)*. *B.* Das bei 115—125° schmelzende Gemisch der beiden Stereoisomeren erhält man, wenn man Cyclopentan-tetracarbonsäure-(1.1.2.4) auf 190° erhitzt, das entstandene Säuregemisch durch Kochen mit 10%iger alkoholischer Schwefelsäure in das Gemisch der Triäthylester (Kp_{40}: 205—210°) überführt und dieses mit methylalkoholischer Kalilauge verseift; beim Erhitzen des Säuregemisches mit konz. Salzsäure auf 180° entsteht die reine niedrigerschmelzende Form (GOLDSWORTHY, PERKIN, *Soc.* **105**, 2672). — F: 129—130°.

4. Tricarbonsäuren $C_9H_{12}O_6$.

1. ***Cyclohexan-tricarbonsäure-(1.2.4), Hexahydrotrimellitsäure*** $C_9H_{12}O_6 = HO_2C \cdot HC \!<\!\! \begin{matrix} CH_2 \text{———} CH_2 \\ CH_2 \cdot CH(CO_2H) \end{matrix} \!\!>\!\! CH \cdot CO_2H$.

a) „cis-Form" $C_9H_{12}O_6 = C_6H_9(CO_2H)_3$. *B.* In geringer Menge durch Erhitzen der trans-Form (s. u.) mit Acetanhydrid, schnelles Destillieren des Reaktionsproduktes und Kochen des Destillats mit Wasser (GOLDSWORTHY, PERKIN, *Soc.* **105**, 2675). — Krystallwarzen (aus Wasser). F: 225°.

b) „trans-Form" $C_9H_{12}O_6 = C_6H_9(CO_2H)_3$. *B.* Man erhitzt Butan-tetracarbonsäure-(1.1.4.4)-tetraäthylester mit $\alpha.\beta$-Dibrom-propionsäureäthylester und Natriumäthylat in

Alkohol, verseift den entstandenen Ester mit methylalkoholischer Kalilauge und erhitzt das Reaktionsprodukt auf 190°; das entstandene Säuregemisch reinigt man durch Kochen mit alkoh. Schwefelsäure und Verseifen des Gemisches der Äthylester (Kp_{20}: ca. 207°) mit methylalkoholischer Kalilauge; beim Erhitzen des Säuregemisches mit konz. Salzsäure im Rohr auf 190° erhält man die trans-Form (GOLDSWORTHY, PERKIN, *Soc.* 105, 2674). — Krystalle (aus Wasser). F: ca. 220—222°. Leicht löslich in heißem Wasser. — Umwandlung in die cis-Form s. bei dieser.

2. ***Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-[a-isobuttersäure]-(3), „Cycloisocamphoronsäure"*** $C_9H_{12}O_6 = \begin{matrix} HO_2C\cdot HC \\ HO_2C\cdot HC \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von „Cyclocampholensäure" (S. 47) mit Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung in der Kälte (BREDT, HOLZ, *J. pr.* [2] 95, 159). — Schuppen [aus Salpetersäure (D: 1,4) oder aus Essigester + Alkohol]. F: 228—230° (bei raschem Erhitzen). — $Ag_3C_9H_9O_6$.

5. Tricarbonsäuren $C_{10}H_{14}O_6$.

1. ***Cycloheptan-tricarbonsäure-(1.2.4)*** $C_{10}H_{14}O_6 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H) \\ H_2C\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CO_2H$. *B.* Man kocht Cycloheptan-pentacarbonsäure-(1.1.2.4.4)-pentaäthylester mit methylalkoholischer Kalilauge, erhitzt das Verseifungsprodukt auf 200° und führt das entstandene Säuregemisch durch Kochen mit alkoh. Schwefelsäure in das Gemisch der Äthylester über; das Estergemisch trennt man durch Destillation in Pimelinsäurediäthylester und eine Fraktion vom Kp_{30}: 212—215°, die man mit methylalkoholischer Kalilauge verseift und mit konz. Salzsäure im Rohr auf 190° erhitzt (GOLDSWORTHY, PERKIN, *Soc.* 105, 2676). — Warzen (aus Salzsäure). F: 198—200°. Leicht löslich in Wasser.

2. ***2.2-Dimethyl-cyclopentan-tricarbonsäure-(1.1.3), Carboxyapocamphersäure, Camphosäure*** $C_{10}H_{14}O_6 = \begin{matrix} H_2C\cdot C(CO_2H)_2 \\ H_2C\cdot CH(CO_2H) \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)_2$ *(S. 973)*. *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation von Isocamphan mit Salpetersäure (D: 1,4) (LIPP, *A.* 382, 278, 298). Zur Bildung durch Oxydation von Ketopinsäure mit Salpetersäure vgl. BREDT, MAY, *Ch. Z.* 34, 66. — Blättchen (aus Eisessig oder aus Essigester + Chloroform). F: 198° (Zers.) (B., M.). Leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in Essigester, sehr wenig in Chloroform (L.). — $NH_4C_{10}H_{13}O_6$. Prismen (aus Wasser). F: 213—214° (Zers.) (bei langsamem Erhitzen) (L.). — $(NH_4)_3C_{10}H_{11}O_6$. Geht bei langsamem Erhitzen in das Monoammoniumsalz über (L.).

6. Tricarbonsäure $C_{13}H_{18}O_6 = C_9H_{15}(CO_2H)_3$ aus Selinen. *B.* Man oxydiert die aus Selinen durch Ozonspaltung erhaltene Dioxo-Verbindung $C_{13}H_{20}O_2$ (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 336) oder die Dioxo-carbonsäure $C_{14}H_{22}O_4$ (Syst. No. 1309) mit alkal. Bromlösung (SEMMLER, RISSE, *B.* 46, 600). — Krystalle mit $^1/_2\,CHCl_3$ (aus Alkohol + Chloroform). Gibt im Vakuum bei 130° das Chloroform ab und schmilzt dann bei 188°.

Trimethylester $C_{16}H_{24}O_6 = C_9H_{15}(CO_2\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Methyljodid (SEMMLER, RISSE, *B.* 46, 601). — Kp_8: 200—205°. D^{20}: 1,140. n_D: 1,479. α_D: —27° 48′.

2. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_6$.

1. [3-Carboxy-cyclopentyliden]-malonsäure $C_9H_{10}O_6$ = $\begin{matrix} HO_2C\cdot HC\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C\!:\!C(CO_2H)_2$.

[3-Carbäthoxy-cyclopentyliden]-cyanessigsäureäthylester $C_{13}H_{17}O_4N$ = $\begin{matrix} C_2H_5\cdot O_2C\cdot HC\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C\!:\!C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (?). *B.* Durch Kondensation von Cyclopentanon-(3)-carbonsäure-(1)-äthylester mit Cyanessigester bei Gegenwart von Diäthylamin (HINTIKKA, KOMPPA, *C.* 1918 II, 369). — Schwach riechendes Öl. Kp_{10}: 189°. — Gibt bei der Verseifung ölige Produkte.

2. 1.1-Pentamethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-essigsäure-(2), [Cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-essigsäure-(2)]-cyclohexan-spiran-(1.1') $C_{12}H_{16}O_6 = H_2C\langle^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}\rangle C\langle^{C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H}_{CH\cdot CO_2H}$. *B.* Beim Kochen von 1.1-Pentamethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-malonsäure-(2)-tetraäthylester mit Salzsäure (INGOLD, THORPE, *Soc.* 115, 357, 383; vgl. a. I., TH., *Soc.* 115, 379). — Krystalle (aus Wasser). F: 215° (unter Abspaltung von Wasser). — Liefert beim Kochen mit Acetylchlorid eine Anhydridsäure (Syst. No. 2620).

3. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_6$.

1. Tricarbonsäuren $C_9H_6O_6$.

1. ***Benzol-tricarbonsäure-(1.2.3), Hemimellitsäure*** $C_9H_6O_6 = C_6H_3(CO_2H)_3$ *(S. 976).* *B.* Beim Kochen von Tribenzoylenbenzoltricarbonsäure (Syst. No. 1391) mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung (DZIEWOŃSKI, *B.* 46, 2161). Beim Schmelzen von 3.3-Dimethyl-phthalid-dicarbonsäure-(6.7) mit Kaliumhydroxyd (ANGELICO, *G.* 42 II, 543). — Tafeln oder Würfel mit $2H_2O$ (aus Wasser). F: 197° (Zers.) (Dz.). — Hydrazinsalz $N_2H_5C_9H_5O_6$. Nadeln mit $3H_2O$ (aus Wasser). F: 173° (CURTIUS, *J. pr.* [2] 91, 100). — $[Fe_3(C_9H_3O_6)(OH)_3](C_9H_3O_6)+aq$ (?). Braunes Pulver (WEINLAND, PASCHEN, *Z. anorg. Ch.* 92, 118).

Hemimellitsäure-dimethylester-(1.3) $C_{11}H_{10}O_6 = HO_2C\cdot C_6H_3(CO_2\cdot CH_3)_2$ *(S. 977).* F: 146° (R. MEYER, WESCHE, *B.* 50, 453). — $NaC_{11}H_9O_6$. Prismen mit $6H_2O$ (aus Wasser). Zersetzt sich bei 110—120°. Verhalten bei der Elektrolyse: M., W.

Hemimellitsäure-trimethylester $C_{12}H_{12}O_6 = C_6H_3(CO_2\cdot CH_3)_3$ *(S. 977).* Nadeln (aus Methanol). F: 101—102° (R. MEYER, WESCHE, *B.* 50, 453). — Liefert beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat in Alkohol 1.4-Dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-phthalazin-carbonsäure-(5)-hydrazid (CURTIUS, *J. pr.* [2] 91, 92).

2. ***Benzol-tricarbonsäure-(1.2.4), Trimellitsäure*** $C_9H_6O_6 = C_6H_3(CO_2H)_3$ *(S. 977).* *B.* Zur Bildung aus Pseudocumol durch Oxydation vgl. WEGSCHEIDER, PERNDANNER, AUSPITZER, *M.* 31, 1262. Beim Erhitzen von 3-Diäthylacetyl-naphthalin-carbonsäure-(2) mit starker Salpetersäure im Rohr auf 120—140° (FREUND, FLEISCHER, *A.* 373, 321; vgl. *A.* 402, 54). {Durch Kochen von 100 g Kolophonium ..... (SCHREDER, *A.* 172, 94}; W., P., AU., *M.* 31, 1259). — Krystalle (aus Eisessig oder verd. Alkohol). F: 221° (Zers.) (FR., FL.); schmilzt, rasch erhitzt, in offener Capillare bei 215—217°, in geschlossener Capillare bei 229—234° (Zers.) (W., P., AU.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aceton, fast unlöslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Schwefelkohlenstoff; löst sich in 20 Tln. siedendem Eisessig (W., P., AU.). Die wäßr. Lösung ist schwach gelblich (W., P., AU.). Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 25°: W., *M.* 37, 240. Dissoziationskonstante der ersten Stufe k_1 bei 25°: $3{,}2\times10^{-3}$; Dissoziationskonstante der zweiten Stufe k_2 bei 25°: $1{,}1\times10^{-4}$ (W.). — Beim Erhitzen mit Methanol im Rohr auf 100° erhält man die drei Monomethylester, den Trimethylester und Trimellitsäure-dimethylester-(1.4) und -dimethylester-(2.4) (W., P., AU., *M.* 31, 1277, 1280); beim Verestern mit methylalkoholischer Salzsäure oder Schwefelsäure entsteht als Hauptprodukt der Trimethylester (W., P., AU., *M.* 31, 1281, 1284). — $AgC_9H_5O_6$. Lichtbeständige Nädelchen (aus Wasser). (W, P., AU.). — $Ag_3C_9H_4O_6$. Lichtbeständiger Niederschlag (W., P., AU.). — $BaC_9H_4O_6$ (bei 100°). Niederschlag. Verliert bei 190—235° an Gewicht (W., P., AU.).

Trimellitsäure-methylester-(1) $C_{10}H_8O_6 = (HO_2C)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Neben Trimellitsäure-methylester-(2) bei der Einw. von Methyljodid auf das Monosilbersalz der Trimellitsäure in der Hitze oder von Methanol auf Trimellitsäureanhydrid, in geringer Menge auch beim Erhitzen der Trimellitsäure mit Methanol für sich oder in Gegenwart von Mineralsäuren sowie beim Verseifen des 1.2-Dimethylesters oder des Trimethylesters (WEGSCHEIDER, PERNDANNER, AUSPITZER, *M.* 31, 1267, 1280, 1291, 1296). — Tritt in 2 Formen auf, die bei 177° und 203,5—205,5° schmelzen (W., P., AU.). Beide Formen sind leicht löslich in kaltem Wasser, Äther und Methanol, sowie in heißem Eisessig (unter teilweiser Verseifung), schwer löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff, sehr wenig in Benzol und Petroläther (W., P., AU.). Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 25°: W., *M.* 37, 240. Dissoziationskonstante der ersten Stufe k_1 bei 25°: $1{,}8\times10^{-3}$; Dissoziationskonstante der zweiten Stufe k_2 bei 25°: $7{,}8\times10^{-5}$ (W.). — Liefert beim Erhitzen auf 200° oder bei der

Destillation unter vermindertem Druck Trimellitsäureanhydrid (Syst. No. 2620) (W., P., Au.). Beim Erhitzen mit methylalkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° erhält man Trimellitsäure-amid-(1) (W., P., Au., *M.* 31, 1297).

Trimellitsäure-methylester-(2) $C_{10}H_8O_6 = (HO_2C)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Neben Trimellitsäure-methylester-(1) bei der Halbverseifung von Trimellitsäure-dimethylester-(1.2); in geringerer Menge auch bei den übrigen Bildungsprozessen des 1-Methylesters (Wegscheider, Pernndanner, Auspitzer, *M.* 31, 1270, 1280, 1291, 1296). — Weißes Pulver. F: 208° (W., P., Au.). Leicht löslich in heißem Wasser, sehr wenig in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Äther, fast unlöslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff (W., P., Au.). Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 25°: W., *M.* 37, 241. Dissoziationskonstante der ersten Stufe k_1 bei 25°: $2{,}6 \times 10^{-3}$; Dissoziationskonstante der zweiten Stufe k_2 bei 25°: $9{,}9 \times 10^{-5}$ (W.). — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder bei der Destillation unter vermindertem Druck Trimellitsäureanhydrid (Syst. No. 2620) (W., P., Au.). Gibt beim Erhitzen mit methylalkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° Trimellitsäure-amid-(2) (W., P., Au., *M.* 31, 1298).

Trimellitsäure-methylester-(4) $C_{10}H_8O_6 = (HO_2C)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Trimellitsäure mit Methanol auf 100° oder mit methylalkoholischer Salzsäure; den so erhaltenen Sirup destilliert man unter vermindertem Druck und dampft den entstandenen Methylester des Trimellitsäure-anhydrids (Syst. No. 2620) mit Wasser bei 100° ein (Wegscheider, Pernndanner, Auspitzer, *M.* 31, 1272, 1281). — Blättchen (aus Wasser). F: 145—147°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, löslich in Äther, unlöslich in Petroläther (W., P., Au.). Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 25°: W., *M.* 37, 241. Dissoziationskonstante der ersten Stufe k_1 bei 25°: $2{,}89 \times 10^{-3}$; Dissoziationskonstante der zweiten Stufe k_2 bei 25°: ca. $1{,}1 \times 10^{-5}$ (W.).

Trimellitsäure - dimethylester - (1.2) $C_{11}H_{10}O_6 = HO_2C \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Verseifung des Trimethylesters mit 1 Mol wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge (Wegscheider, Pernndanner, Auspitzer, *M.* 31, 1274, 1294). Bei der Einw. von Methyljodid auf das Disilbersalz der Trimellitsäure (W., P., Au.). In geringer Menge beim Behandeln des 1-Methylesters oder des 2-Methylesters mit Methanol und Chlorwasserstoff (W., P., Au., *M.* 31, 1285, 1287). — Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff, Benzol oder Äther + Petroläther). Erweicht bei 108°, schmilzt zum Teil bei 115,5—117°, erstarrt dann wieder und schmilzt vollständig bei 121° (W., P., Au.). Siedet unter 12 mm Druck etwas oberhalb 200° (W., P., Au.). Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 25°: W., *M.* 37, 242. Dissoziationskonstante k bei 25°: $3{,}4 \times 10^{-4}$ (W.). — Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Kalk auf 250° bis 280° unter 12 mm Druck erhält man Phthalsäureanhydrid (W., P., Au.).

Trimellitsäure-dimethylester-(1.4) $C_{11}H_{10}O_6 = HO_2C \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Aufbewahren von Trimellitsäure-methylester-(1) in chlorwasserstoffhaltigem Methanol (Wegscheider, Pernndanner, Auspitzer, *M.* 31, 1276, 1285). Neben den isomeren Dimethylestern bei der Einw. von Methanol auf Trimellitsäure oder deren Anhydrid (W., P., Au.). — Sirup. Elektrische Leitfähigkeit in 20%igem Alkohol bei 25°: W., *M.* 37, 242. — Das Kaliumsalz liefert bei der trocknen Destillation (oberhalb 200°; 12 mm Druck) Terephthalsäuredimethylester (W., P., Au.).

Trimellitsäure-dimethylester-(2.4) $C_{11}H_{10}O_6 = HO_2C \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Als Hauptprodukt beim Aufbewahren von Trimellitsäure-methylester-(2) in chlorwasserstoffhaltigem Methanol (Wegscheider, Pernndanner, Auspitzer, *M.* 31, 1276, 1287). — Sirup. Leicht löslich in Eisessig (W., P., Au.). Elektrische Leitfähigkeit in 20%igem Alkohol bei 25°: W., *M.* 37, 242. — Das Kaliumsalz liefert beim Erhitzen unter 12 mm Druck bis auf 190° Isophthalsäure-dimethylester (W., P., Au.).

Trimellitsäure-trimethylester $C_{12}H_{12}O_6 = C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Trimellitsäure beim Kochen mit methylalkoholischer Schwefelsäure, in geringerer Menge auch beim Aufbewahren mit methylalkoholischer Salzsäure, beim Erhitzen mit Methanol auf 100° und bei der Einw. von Methyljodid auf das Mono- und Disilbersalz (Wegscheider, Pernndanner, Auspitzer, *M.* 31, 1277, 1284). — Dickes, schwach stechend riechendes Öl. Erstarrt bei —13°. Kp_{12}: 194° (korr.).

Trimellitsäure-amid-(1) $C_9H_7O_5N = (HO_2C)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man erhitzt Trimellitsäure-methylester-(1) mit konzentriertem methylalkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° (Wegscheider, Pernndanner, Auspitzer, *M.* 31, 1296). — Gelbliche Krystalle (aus Methanol + Benzol). F: 185—186°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser, schwer in Äther und Benzol (W., P., Au.). Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 25°: W., *M.* 37, 242. Dissoziationskonstante der ersten Stufe k_1 bei 25°: $4{,}4 \times 10^{-4}$ (W.). — Liefert beim Erwärmen mit Brom und Kalilauge 4-Amino-isophthalsäure (W., P., Au.).

Trimellitsäure-amid-(2) $C_9H_7O_5N = (HO_2C)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Trimellitsäure-methylester-(2) mit konzentriertem methylalkoholischem Ammoniak im

Rohr auf 100° (WEGSCHEIDER, PERNDANNER, AUSPITZER, *M.* **31**, 1298). — Fast farblose Krystalle (aus Methanol + Benzol). F: 199—200°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser, schwer in Äther und Benzol (W., P., AU.). Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 25°: W., *M.* **37**, 243. Dissoziationskonstante der ersten Stufe k_1 bei 25°: $7{,}6 \times 10^{-4}$ (W.). — Liefert beim Erwärmen mit Brom und Kalilauge Aminoterephthalsäure (W., P., AU.).

3. ***Benzol-tricarbonsäure-(1.3.5), Trimesinsäure*** $C_9H_6O_6 = C_6H_3(CO_2H)_3$ *(S. 978)*. *B.* Der Triäthylester entsteht aus monomerem oder dimerem α-Formyl-glutaconsäurediäthylester beim Erhitzen unter vermindertem Druck oder durch Einw. von weniger als 1 Mol Kaliumäthylat auf monomeren α-Formyl-glutaconsäurediäthylester in alkoholisch-ätherischer Lösung (WISLICENUS, v. WRANGELL, *A.* **381**, 372, 377). Trimesinsäure entsteht bei der Oxydation von 3.5-Diphenyl-benzoesäure mit Chromschwefelsäure auf dem Wasserbad (GASTALDI, CHERCHI, *G.* **45** II, 270). — Prismatische Nadeln mit $1H_2O$ (aus Wasser). F: gegen 360° (G., CH.), 360° (bei schnellem Erhitzen) (SCHORGER, *Am. Soc.* **39**, 2677). Capillarer Aufstieg der wäßr. Lösung in Filtrierpapier: SKRAUP, KRAUSE, v. BIEHLER, *M.* **31**, 759.

Trimethylester $C_{12}H_{12}O_6 = C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_3$ *(S. 979)*. F: 142° (SCHORGER, *Am. Soc.* **39**, 2677).

Triäthylester $C_{15}H_{18}O_6 = C_6H_3(CO_2 \cdot C_2H_5)_3$ *(S. 980)*. *B.* s. bei Trimesinsäure. — F: 133—134° (WISLICENUS, v. WRANGELL, *A.* **381**, 372), 133° (SCHORGER, *Am. Soc.* **39**, 2677).

Trihydrazid $C_9H_{12}O_3N_6 = C_6H_3(CO \cdot NH \cdot NH_2)_3$. *B.* Beim Kochen von Trimesinsäure-triäthylester mit Hydrazinhydrat in Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 86). — Mikroskopische Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 300°, ohne zu schmelzen. Sehr wenig löslich in Alkohol. Leicht löslich in verd. Säuren. — $C_9H_{12}O_3N_6 + 3HCl$. Nadeln oder Tafeln mit $1H_2O$ (aus wäßrig-alkoholischer Salzsäure). Sehr leicht löslich in Wasser.

Tris-benzalhydrazid $C_{30}H_{24}O_3N_6 = C_6H_3(CO \cdot NH \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5)_3$. *B.* Beim Erhitzen des Trihydrazids mit Benzaldehyd (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 88). — Krystalle mit $1H_2O$ (aus Essigsäure). F: 224°. Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 100—105°.

Triazid $C_9H_3O_3N_9 = C_6H_3(CO \cdot N_3)_3$. *B.* Beim Behandeln von Trimesinsäure-trihydrazid mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 88). — Flockiger Niederschlag. Leicht löslich in Äther. — Explodiert heftig beim Erhitzen oder bei Einw. von Druck. Geht beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung von CO_2 und Stickstoff in eine unlösliche, oberhalb 300° schmelzende Substanz über. Beim Erwärmen mit absol. Alkohol entsteht Benzol-tricarbamidsäure-(1.3.5)-triäthylester.

2.4.6-Trichlor-benzol-tricarbonsäure-(1.3.5)-trichlorid (?), Trichlor-trimesinsäure-trichlorid (?) $C_9O_3Cl_6 = C_6Cl_3(COCl)_3$ (?). *B.* In geringer Menge neben α.β-Dichloracrylsäurechlorid beim Erhitzen der Aluminiumchlorid-Verbindung des Chlormaleinsäuredichlorids (Syst. No. 2460) auf 180—225° (OTT, *A.* **392**, 262). — Prismen (aus Petroläther). F: 108°. — Verharzt beim Kochen mit Natronlauge.

2. Tricarbonsäuren $C_{10}H_8O_6$.

1. ***4-Carboxy-phenylmalonsäure*** $C_{10}H_8O_6 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH(CO_2H)_2$.

2-Nitro-4-cyan-phenylmalonsäure-dimethylester $C_{12}H_{10}O_6N_2 = NC \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Brom-3-nitro-benzonitril mit Natrium-malonsäure-dimethylester in Äther (BORSCHE, STACKMANN, MAKAROFF-SEMLJANSKI, *B.* **49**, 2225). — Blättchen (aus Methanol). F: 129,5°. — Liefert beim Kochen mit Essigsäure + Schwefelsäure 2-Nitro-4-carboxy-phenylessigsäure.

2. ***3-Methyl-benzol-tricarbonsäure-(1.2.4), 3-Methyl-trimellitsäure*** $C_{10}H_8O_6 = CH_3 \cdot C_6H_2(CO_2H)_3$ *(S. 980)*. Die Konstitution ist zweifelhaft (vgl. SIMONSEN, *Soc.* **97**, 1912; FREUND, FLEISCHER, *A.* **411**, 19, 20).

3. ***2-Methyl-benzol-tricarbonsäure-(1.3.5), Methyltrimesinsäure*** $C_{10}H_8O_6 = CH_3 \cdot C_6H_2(CO_2H)_3$. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. SIMONSEN, *Soc.* **97**, 1910. — *B.* Der Triäthylester entsteht bei der Kondensation von Acetessigester mit Propiolsäureäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat, neben α-Acetyl-glutaconsäurediäthylester (S., *Soc.* **97**, 1913). Methyltrimesinsäure erhält man in geringer Menge neben Glutaconsäure bei der Hydrolyse von α-Acetyl-glutaconsäurediäthylester mit konz. Barytwasser (S., *Soc.* **97**, 1914). Beim Kochen von 6-Methyl-pyron-(2)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (*Hptw.*, Syst. No. 2621) mit Barytwasser oder alkoh. Kalilauge (S., *Soc.* **93**, 1027). — Nadeln (aus Wasser). Sintert bei 268°, zersetzt sich bei 300°. Leicht löslich in heißem Wasser, Eisessig und Essigester, schwer in Benzol und Petroläther. — Bei der trocknen Destillation des Bariumsalzes mit Bariumoxyd erhält man Toluol (S., *Soc.* **97**, 1916). Beim Erhitzen mit

40%iger Salpetersäure im Rohr auf 170—180° oder beim Kochen mit sodaalkalischer Permanganat-Lösung entsteht Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.3.5) (S., *Soc.* **97**, 1916). — $Ag_3C_{10}H_5O_6$. Weißer Niederschlag (S., *Soc.* **97**, 1915).

Trimethylester $C_{13}H_{14}O_6 = CH_3 \cdot C_6H_2(CO_2 \cdot CH_3)_3$. Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Benzol bestimmt (SIMONSEN, *Soc.* **97**, 1916). — *B.* Aus Methyltrimesinsäure durch Kochen mit methylalkoholischer Schwefelsäure (S., *Soc.* **93**, 1027) oder durch Sättigen der methylalkoholischen Lösung in der Kälte mit Chlorwasserstoff (S., *Soc.* **97**, 1915). — Nadeln (aus Methanol oder Petroläther). F: 107° (S., *Soc.* **97**, 1915). Mol.-Refr. in Chloroform: S., *Soc.* **97**, 1916.

Triäthylester $C_{16}H_{20}O_6 = CH_3 \cdot C_6H_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_3$. *B.* s. o. bei der Säure. Beim Kochen von Methyltrimesinsäure mit alkoh. Schwefelsäure (SIMONSEN, *Soc.* **93**, 1028). — Nadeln (aus Petroläther). F: 48° (S., *Soc.* **93**, 1028; **97**, 1913). Kp_{14}: 210—220° (S., *Soc.* **97**, 1913)

3. Tricarbonsäuren $C_{11}H_{10}O_6$.

1. ***2-Carboxy-benzylmalonsäure*** $C_{11}H_{10}O_6 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$.

2-Cyan-benzylmalonsäure-diäthylester $C_{15}H_{17}O_4N = NC \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Kondensation von 2-Chlormethyl-benzonitril mit Natrium-malonester in Alkohol (MITCHELL, THORPE, *Soc.* **97**, 2270). — Zähes Öl. Kp_{20}: 213°. — Ist gegen kalte konzentrierte Salzsäure beständig. Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Hydrozimtsäure-o-carbonsäure. Gibt beim Behandeln mit Natriumäthylat in Alkohol 1-Imino-hydrinden-carbonsäure-(2)-äthylester.

2-Cyan-benzylcyanessigsäure-äthylester, β-[2-Cyan-phenyl]-α-cyan-propionsäure-äthylester $C_{13}H_{12}O_2N_2 = NC \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Kondensation von 2-Chlormethyl-benzonitril mit Natrium-cyanessigsäureäthylester in Alkohol (MITCHELL, THORPE, *Soc.* **97**, 2275). — Zähes Öl. Kp_{20}: 220°. Unlöslich in kalter konzentrierter Salzsäure. — Gibt bei der Hydrolyse mit verd. Schwefelsäure Hydrozimtsäure-o-carbonsäure. Liefert beim Erwärmen mit Natriumäthylat in Alkohol 1-Imino-2-cyan-hydrinden.

2. ***5-Methyl-2-carboxy-phenylmalonsäure*** $C_{11}H_{10}O_6 = HO_2C \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CO_2H)_2$.

4-Nitro-5-methyl-2-cyan-phenylmalonsäure-dimethylester $C_{13}H_{12}O_6N_2 = NC \cdot C_6H_2(CH_3)(NO_2) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* In geringer Menge bei der Kondensation von 6-Brom-3-nitro-4-methyl-benzonitril mit Natrium-malonsäuredimethylester in Äther (BORSCHE, STACKMANN, MAKAROFF-SEMLJANSKI, *B.* **49**, 2235). — Gelbliche Nadeln (aus Methanol). F: 91°.

4. 3-Carboxymethyl-benzylmalonsäure, β-[3-Carboxymethyl-phenyl]-isobernsteinsäure, m-Phenylen-essigsäure-β-isobernsteinsäure $C_{12}H_{12}O_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$.

3-Cyanmethyl-benzylmalonsäure-diäthylester, β-[3-Cyanmethyl-phenyl]-isobernsteinsäurediäthylester $C_{16}H_{19}O_4N = NC \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kondensation von 3-Brommethyl-phenylessigsäurenitril mit Natrium-malonester (GOUGH, THORPE, *Soc.* **115**, 1163). — Öl. Kp_{18}: 201—203°. — Beim Erwärmen mit Natronlauge erhält man die freie **3-Cyanmethyl-benzylmalonsäure** (Krystalle), die in warmen Lösungsmitteln in m-Phenylen-essigsäurenitril-β-propionsäure übergeht.

5. δ-Phenyl-butan-α.β.δ(?)-tricarbonsäure $C_{13}H_{14}O_6 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$(?) *(S. 983)*.

B. Bei der Oxydation von 1-Phenyl-3-styryl-cyclohexen-(5) (Ergw. Bd. V, S. 342) mit Kaliumpermanganat in Aceton (RIIBER, *B.* **37**, 2275; vgl. LEBEDEW, *Ж.* **45**, 1330; *C.* **1914 I**, 1407; L., IWANOW, *Ж.* **48**, 1005; *C.* **1923 I**, 1539). — F: 182—186° (unter Anhydridbildung) (L., I.).

4. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_6$.

1. Tricarbonsäuren $C_{12}H_{10}O_6$.

1. ***β-Phenyl-β-propylen-α.α.γ-tricarbonsäure, β-Phenyl-α-carboxy-glutaconsäure*** $C_{12}H_{10}O_6 = HO_2C \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CH(CO_2H)_2$.

Triäthylester $C_{18}H_{22}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ *(S. 985)* [1]. *B.* Zur Bildung aus Phenylpropiolsäureäthylester und Natrium-malonester vgl. BLAND, THORPE,

Soc. **101**, 868. — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 38°; Kp_{15}: 221° (B., TH., *Soc.* **101**, 869). — Die gelbe Natriumverbindung gibt mit Methyljodid in siedendem Alkohol die beiden Formen des β-Phenyl-α-butylen-α.γ.γ-tricarbonsäuretriäthylesters (THORPE, WOOD, *Soc.* **103**, 1574; FEIST, *A.* **428**, 42).

2. ***3-Phenyl-cyclopropan-tricarbonsäure-(1.1.2)*** $C_{12}H_{10}O_6$ = $C_6H_5 \cdot HC\langle \begin{matrix} CH \cdot CO_2H \\ | \\ C(CO_2H)_2 \end{matrix}$.

Diäthylester-nitril, 3-Phenyl-1-cyan-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester $C_{16}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot HC\langle \begin{matrix} CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ | \\ C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Bei 2-tägigem Erhitzen von α-Cyan-zimtsäureäthylester mit Diazoessigester auf 100° (SCHEIBER, *A.* **389**, 158). — Zähes Öl.

2. Tricarbonsäuren $C_{12}H_{12}O_6$.

1. ***δ-Phenyl-α (oder β)-butylen-α.α.γ-tricarbonsäure, α (oder γ)-Benzyl-γ (oder α)-carboxy-glutaconsäure*** $C_{12}H_{12}O_6 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH : C(CO_2H)_2$ oder $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H) : CH \cdot CH(CO_2H)_2$ oder Gemisch beider [1].

Triäthylester $C_{18}H_{24}O_6 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_3H_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_3$. *B.* Die Natriumverbindung entsteht bei der Einw. von alkoh. Natriumäthylat-Lösung auf δ-Phenyl-α-butylen-α.α.γ.γ-tetracarbonsäuretetraäthylester; man gießt die erhaltene Lösung in verd. Salzsäure ein (THOLE, THORPE, *Soc.* **99**, 2200). — Zähes Öl. Kp_{22}: 218°. — Über Zerlegung in zwei Formen vgl. BLAND, THORPE, *Soc.* **101**, 885. Geht bei der Destillation zum Teil in 6-Äthoxy-3 (oder 5)-benzyl-pyron-(2)-carbonsäure-5(oder 3)-äthylester (Syst. No. 2624) über (TH., TH., *Soc.* **99**, 2201). Liefert bei der Einw. von wäßrig-alkoholischer Natronlauge höherschmelzende α(oder γ)-Benzyl-glutaconsäure (S. 392) (TH., TH., *Soc.* **99**, 2201), bei der Einw. von Natriumäthylat eine geringe Menge der Natriumverbindung des Diäthylesters der höherschmelzenden α(oder γ)-Benzyl-glutaconsäure (BLAND, THORPE, *Soc.* **101**, 886).

2. ***β-Phenyl-α-butylen-α.γ.γ-tricarbonsäure, α-Methyl-β-phenyl-α-carboxy-glutaconsäure*** $C_{12}H_{12}O_6 = CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot CO_2H$ [2].

Triäthylester $C_{18}H_{24}O_6 = CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$.

a) Feste Form. *B.* Entsteht neben der flüssigen Form beim Kochen der gelben Natrium-Verbindung des β-Phenyl-β-propylen-α.α.γ-tricarbonsäuretriäthylesters mit Methyljodid in Alkohol (THORPE, WOOD, *Soc.* **103**, 1574). — Prismen (aus Petroläther). F: 50°. Kp_{18}: 225°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther. — Beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge und nachfolgenden Ansäuern erhält man die bei 155° schmelzende α(oder γ)-Methyl-β-phenyl-glutaconsäure (TH., W., *Soc.* **103**, 1575; **123**, 63).

b) Flüssige Form. *B.* s. o. bei der festen Form. — Kp_{18}: 225° (THORPE, WOOD, *Soc.* **103**, 1574). — Liefert bei der Einw. von alkoh. Kalilauge und nachfolgendem Ansäuern die bei 108° und die bei 120° schmelzende α(oder γ)-Methyl-β-phenyl-glutaconsäure (TH., W., *Soc.* **103**, 1575; **123**, 63).

3. ***4-Phenyl-cyclobutan-tricarbonsäure-(1.2.3)*** $C_{12}H_{12}O_6$ = $C_6H_5 \cdot HC\langle \begin{matrix} CH(CO_2H) \\ CH(CO_2H) \end{matrix} \rangle CH \cdot CO_2H$(?) *(vgl. S. 986).* *B.* Bei der Oxydation der dimeren Cinnamalessigsäure (S. 420) mit alkal. Permanganat-Lösung (RUHER, *B.* **46**, 336).

Trimethylester $C_{16}H_{18}O_6 = C_6H_5 \cdot C_4H_4(CO_2 \cdot CH_3)_3$. *B.* Beim Behandeln der Säure mit Diazomethan in Äther (RUHER, *B.* **46**, 337).

3. β-Methyl-δ-phenyl-α-butylen-α.α.γ-tricarbonsäure, β-Methyl-α-benzyl-γ-carboxy-glutaconsäure $C_{14}H_{14}O_6 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot C(CH_3) : C(CO_2H)_2$.

Diäthylester-nitril, β-Methyl-α-benzyl-γ-cyan-glutaconsäure-diäthylester $C_{18}H_{21}O_4N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CH_3) : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. KON, NANJI, *Soc.* **1931**, 560, 572. — *B.* Bei der Einw. von Benzylchlorid auf die Kaliumverbindung des β-Methyl-α-cyan-glutaconsäure-diäthylesters (BLAND, THORPE, *Soc.* **101**, 889). — Kp_{18}:

[1] Zur Konstitution vgl. GIDVANI, KON, WRIGHT, *Soc.* **1932**, 1030.

[2] Nach GIDVANI, KON, WRIGHT (*Soc.* **1932**, 1031) enthält der Triäthylester dieser Säure ein drittes Isomeres.

[3] Zur Konstitution vgl. FEIST, *A.* **428**, 42.

220°. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge oder bei der Einw. von verd. Salzsäure 2.6-Dioxy-4-methyl-3-benzyl-pyridin; bei der Einw. von verd. Salzsäure entstehen außerdem geringe Mengen β-Methyl-γ-benzyl-glutaconsäure (Bl., Th., *Soc.* **101**, 1743; vgl. Kon, Watson, *Soc.* **1932**, 1). Beim Behandeln mit 1 Mol Natriumäthylat entsteht γ-Methyl-α-phenyl-δ-cyan-β (oder γ)-butylen-β-carbonsäureäthylester (Bl., Th., *Soc.* **101**, 891); über gleichzeitig erfolgende Isomerisierung des ursprünglichen Diäthylesternitrils vgl. Bl., Th.; Kon, N., *Soc.* **1931**, 572.

5. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_6$.

1. Diphenyl-tricarbonsäure-(2.4.3′) $C_{15}H_{10}O_6 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$. Diese Konstitution kommt der im *Hptw.*, *S.* **986** als Diphenyl-tricarbonsäure-(2.3.4′ oder 2.4.3′) beschriebenen Verbindung zu (Bucher, *Am. Soc.* **32**, 380). — Spaltet beim Erhitzen kein Wasser ab. Liefert bei der Oxydation Isophthalsäure und Benzol-tricarbonsäure-(1.2.4).

2. α.γ-Bis-[2-carboxy-phenyl]-propan-β-carbonsäure, β.β′-Bis-[2-carboxy-phenyl]-isobuttersäure, Bis-[2-carboxy-benzyl]-essigsäure $C_{18}H_{16}O_6 = (HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2CH \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Bis-[2-cyan-benzyl]-cyanessigsäureäthylester mit Schwefelsäure (Mitchell, Thorpe, *Soc.* **97**, 2281). Man kocht Bis-[2-cyan-benzyl]-malonsäurediäthylester mit alkoh. Kalilauge und verseift das entstandene Diamid (s. u.) mit wäßr. Kalilauge (M., Th.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 210°.

Diamid, Bis-[2-carbaminyl-benzyl]-essigsäure $C_{18}H_{18}O_4N_2 = (H_2N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2CH \cdot CO_2H$. *B.* s. den vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Wasser). F: 227° (Mitchell, Thorpe, *Soc.* **97**, 2281). Sehr wenig löslich in Äther.

Trinitril, Bis-[2-cyan-benzyl]-acetonitril $C_{18}H_{13}N_3 = (NC \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2CH \cdot CN$ *(S. 987)*. Nadeln (aus Methanol). F: 132—133° (Mitchell, Thorpe, *Soc.* **97**, 2280). Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Benzol in der Wärme.

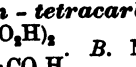
6. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-28}O_6$.

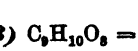
Triphenylmethan-tricarbonsäure-(4.4′.4″)(?) $C_{22}H_{16}O_6 = CH(C_6H_4 \cdot CO_2H)_3$. *B.* Bei der Einw. von Oxalylchlorid und Aluminiumchlorid auf Triphenylmethan in Schwefelkohlenstoff und Verseifung des entstandenen Chlorids, neben Triphenylmethan-dicarbonsäure-(4.4′)(?) (Liebermann, *B.* **45**, 1210). — Schuppen (aus Äther). F: 215° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Toluol. — Calciumsalz und Bariumsalz sind in Wasser leicht löslich.

D. Tetracarbonsäuren.

1. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_8$.

1. Tetracarbonsäuren $C_9H_{10}O_8$.

1. *Cyclopentan-tetracarbonsäure-(1.1.2.4)* $C_9H_{10}O_8$ =  . *B.* Man kocht Cyclopentan-pentacarbonsäure-(1.1.2.4.4)-pentaäthylester mit 25%iger methylalkoholischer Kalilauge (Goldsworthy, Perkin, *Soc.* **105**, 2672). — Sandiges Pulver. — Liefert beim Erhitzen auf 190° Cyclopentan-tricarbonsäure-(1.2.4).

2. *Cyclopentan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3)* $C_9H_{10}O_8$ =  .

Tetraäthylester $C_{17}H_{26}O_8 = C_5H_6(CO_2 \cdot C_2H_5)_4$. *B.* Bei der Einw. von Methylenjodid auf die Dinatriumverbindung des Butan-tetracarbonsäure-(1.1.4.4)-tetraäthylesters

(POSPISCHILL, *B.* 31, 1951; THOLE, THORPE, *Soc.* 99, 2186). — Kp_{15}: 225—227° (TH., TH.). — Ist beständig gegen alkoh. Natriumäthylat-Lösung (TH., TH.).

2. 1.1-Dimethyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-malonsäure-(2)

$C_{10}H_{12}O_8 = (CH_3)_2C\begin{<}CH\cdot CO_2H\\C(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)_2\end{>}$

Tetraäthylester $C_{18}H_{28}O_8 = (CH_3)_2C_3H(CO_2\cdot C_2H_5)_3\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 994)*. Kp_{14}: 203—205°; D_4^{20}: 1,1135; n_D^{20}: 1,4575 (TOIVONEN, *C.* 1923 I, 1356). — Geht bei der Destillation teilweise in einen gegen Permanganat ungesättigten Ester über.

3. Cyclopentan-dimalonsäure-(1.1) $C_{11}H_{14}O_8 = \begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\\H_2C\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!C[CH(CO_2H)_2]_2$

B. Bei $^3/_4$-stdg. Kochen von Cyclopentan-dimalonsäure-(1.1)-diimid (Formel I; Syst. No. 3630) oder Cyclopentan-bis-cyanessigsäure-(1.1)-imid (Formel II; Syst. No. 3369) mit 20%iger

I. $\begin{matrix}OC—CH——CO\\|\quad\quad|\quad\quad|\\HN\quad C\langle C_4H_8\rangle\quad NH\\|\quad\quad|\quad\quad|\\OC—CH——CO\end{matrix}$ II. $\begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\\|\quad\quad\end{matrix}\!\!>\!C\begin{<}CH(CN)\cdot CO\\CH(CN)\cdot CO\end{>}NH$
$\begin{matrix}\quad\quad\quad\\H_2C\cdot CH_2\end{matrix}$

Kalilauge erhält man das Monoamid (s. u.); man verseift es durch Kochen mit überschüssiger 10%iger Natronlauge (KON, THORPE, *Soc.* 115, 700). — Platten (aus Salzsäure). Zersetzt sich bei 169° in Cyclopentan-diessigsäure-(1.1) und Kohlendioxyd.

Monoamid $C_{11}H_{15}O_7N = \begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\\|\quad\quad\end{matrix}\!\!>\!C\begin{<}CH(CO_2H)_2\\CH(CO_2H)\cdot CO\cdot NH_2\end{>}$. *B.* s. den vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Wasser). F: 157° (Zers.) (KON, THORPE, *Soc.* 115, 699). — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Cyclopentan-diessigsäure-(1.1)-imid (Syst. No. 3202).

2. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_8$.

1. Bicyclo-[0.1.1]-butan-dicarbonsäure-(2.4)-diessigsäure-(1.3) (?)

$C_{10}H_{10}O_8 = \begin{matrix}HO_2C\cdot CH_2\cdot C—CH\cdot CO_2H\\HO_2C\cdot HC—C\cdot CH_2\cdot CO_2H\end{matrix}$ (?). Das Mol.-Gew. wurde ebullioskopisch in Essigester bestimmt (GUTHZEIT, HARTMANN, *J. pr.* [2] 81, 366). — *B.* Man kocht den Hexaäthylester oder den Oktaäthylester der Bicyclo-[0.1.1]-butan-tetracarbonsäure-(2.2.4.4)-dimalonsäure-(1.3) oder den Tetraäthylester der Bicyclo-[0.1.1]-butan-tetracarbonsäure-(2.2.4.4)-diessigsäure-(1.3) mit etwas mehr als der berechneten Menge 10%iger wäßrig-alkoholischer Kalilauge (G., H., *J. pr.* [2] 81, 364, 366). Man verseift den Hexaäthylester der Bicyclo-[0.1.1]-butan-dicarbonsäure-(2.4)-dimalonsäure-(1.3) mit konz. Salzsäure (G., H., *J. pr.* [2] 81, 379). — Spröde, hygroskopische Masse. Schmilzt unscharf oberhalb 100° (G., H., *J. pr.* [2] 81, 365). Leicht löslich in Wasser und in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther und Ligroin. — Entfärbt alkal. Permanganat-Lösung sofort. — $Ag_4C_{10}H_6O_8$. Schwer löslich in Wasser. Explodiert beim Erwärmen. Ist in feuchtem Zustand lichtempfindlich. — Bleisalz. Schwer löslich in Wasser.

Tetramethylester $C_{14}H_{18}O_8 = (CH_3\cdot O_2C)_2C_4H_2(CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Methyljodid (GUTHZEIT, HARTMANN, *J. pr.* [2] 81, 368). — Öl. — Entfärbt alkal. Permanganat-Lösung sofort.

Tetraäthylester $C_{18}H_{26}O_8 = (C_2H_5\cdot O_2C)_2C_4H_2(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Äthyljodid (GUTHZEIT, HARTMANN, *J. pr.* [2] 81, 367). — Zähflüssiges gelbliches Öl. Zersetzt sich größtenteils bei der Destillation unter vermindertem Druck. Leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther und Ligroin. — Entfärbt alkal. Permanganat-Lösung sofort.

2. Symm. Spiroheptantetracarbonsäure $C_{11}H_{12}O_8 =$

$(HO_2C)_2C\begin{<}CH_2\\CH_2\end{>}C\begin{<}CH_2\\CH_2\end{>}C(CO_2H)_2$. *B.* Durch Umsetzung von Pentaerythrit-tetrabromhydrin mit Natrium-malonsäuredimethylester in siedendem Amylalkohol und Kochen

des Reaktionsproduktes mit alkoh. Kalilauge (FECHT, *B.* 40, 3888; ÖSTLING, *Soc.* 101, 476). — Nadeln (aus Petroläther). — Geht beim Erhitzen auf 200—210° in symm. Spiroheptandicarbonsäure über. — Liefert ein in Wasser schwer lösliches saures Natriumsalz.

3. 1.1-Pentamethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-malonsäure-(2), [Cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-malonsäure-(2)]-cyclohexan-spiran-(1.1') $C_{13}H_{16}O_8 = H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}C(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)_2\\CH\cdot CO_2H\end{matrix}$.

Tetraäthylester $C_{21}H_{32}O_8 = H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2\\CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix}$. *B.*

Bei der Umsetzung des neutralen bromierten Esters aus Cyclohexan-diessigsäure-(1.1) (S. 322) mit Natriummalonester in Alkohol (INGOLD, THORPE, *Soc.* 115, 330, 357, 379). — Flüssigkeit. Kp_{10}: 250—260°. — Gibt beim Kochen mit Salzsäure 1.1-Pentamethylen-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3)-essigsäure-(2).

3. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_8$.

1. Tetracarbonsäuren $C_{10}H_6O_8$.

1. ***Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.3.4)*** (Mellophansäure) $C_{10}H_6O_8 = C_6H_2(CO_2H)_4$. Diese Konstitution kommt der im *Hptw.*, *S. 997* als Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.3.5) beschriebenen Verbindung zu (BAMFORD, SIMONSEN, *Soc.* 97, 1904; FREUND, FLEISCHER, *A.* 411, 14). — *B.* Beim Erhitzen von 1.4-Dimethyl-naphthalin mit 40%iger Salpetersäure im Rohr auf 170—180° (BAMFORD, SIMONSEN, *Soc.* 97, 1908). Bei der Oxydation von 4-Methyl-2.2-diäthyl-7-isopropyl-indandion-(1.3), Diäthyl-1.2-naphthindandion (FR., FL., *A.* 373, 315, 318), 4.7-Dimethyl-2.2-diäthyl-indandion-(1.3), 2.5-Dimethyl-6-diäthylacetyl-benzoesäure, 2.2-Diäthyl-indandion-(1.3)-dicarbonsäure-(4.7) oder 3.6-Dimethyl-phthalsäureanhydrid (FR., FL., *A.* 411, 24) mit starker Salpetersäure im Rohr bei 130—140°. — Krystalle (aus Salzsäure oder aus starker Salpetersäure). Sintert oberhalb 215°; F: 241° (Zers.) (FR., FL., *A.* 411, 24), 238° (Zers.) (B., S.). Leicht löslich in Wasser und Aceton, schwer in anderen organischen Lösungsmitteln (B., S.).

Tetramethylester $C_{14}H_{14}O_8 = C_6H_2(CO_2\cdot CH_3)_4$. *B.* Man kocht das Silbersalz der Säure mit Methyljodid in Benzol (BAMFORD, SIMONSEN, *Soc.* 97, 1909). — Nadeln (aus Methanol). F: 133—135°. Leicht löslich in Benzol, Essigester und Aceton, schwer in Äther, Petroläther und kaltem Methanol.

2. ***Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.3.5)*** (Prehnitsäure) $C_{10}H_6O_8 = C_6H_2(CO_2H)_4$. Diese Konstitution kommt der im *Hptw.*, *S. 997* als Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.3.4) beschriebenen Verbindung zu (BAMFORD, SIMONSEN, *Soc.* 97, 1904; FREUND, FLEISCHER, *A.* 411, 14). — *B.* Durch Oxydation von Mesitylcarbinol mit alkal. Permanganat-Lösung (CARRÉ, *C. r.* 151, 151; *Bl.* [4] 7, 843). Beim Erhitzen von 2.4.6-Trimethyl-benzoesäure mit Salpetersäure (*D*: 1,15) im Rohr auf 170—180° (B., S., *Soc.* 97, 1906). Aus Methyltrimesinsäure beim Erhitzen mit 40%iger Salpetersäure im Rohr auf 170—180° oder beim Kochen mit sodaalkalischer Permanganat-Lösung (S., *Soc.* 97, 1916). Durch Oxydation von 4.6-Dimethyl-2.2-diäthyl-indandion-(1.3) oder 3.5-Dimethyl-phthalsäureanhydrid mit starker Salpetersäure im Rohr bei 140—150° (FR., FL., *A.* 411, 33). — Prismen (aus Salzsäure). Erweicht bei 240° (B., S.; FR., FL.); F: 252° (B., S.), 253—262° (FR., FL.).

x.x-Dimethylester $C_{12}H_{10}O_8 = (HO_2C)_2C_6H_2(CO_2\cdot CH_3)_2$ *(vgl. S. 997)*. *B.* Beim Behandeln von Prehnitsäure mit Methanol und Chlorwasserstoff (BAMFORD, SIMONSEN, *Soc.* 97, 1908). — Krystalle (aus Aceton + Petroläther). F: cc. 191°. — $Ag_2C_{12}H_8O_8$.

Tetramethylester $C_{14}H_{14}O_8 = C_6H_2(CO_2\cdot CH_3)_4$ *(S. 997)*. Nadeln (aus Methanol). F: 108—109° (BAMFORD, SIMONSEN, *Soc.* 97, 1907).

x.x.x-Triäthylester (?) $C_{16}H_{18}O_8 = HO_2C\cdot C_6H_2(CO_2\cdot C_2H_5)_3$(?). *B.* Beim Behandeln von Prehnitsäure mit alkoh. Schwefelsäure (BAMFORD, SIMONSEN, *Soc.* 97, 1908). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: ca. 108—110°.

3. ***Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.4.5). Pyromellitsäure*** $C_{10}H_6O_8 = C_6H_2(CO_2H)_4$ *(S. 997)*. *B.* Beim Erhitzen von 1.4-Dimethyl-5-äthyl-2-acetyl-benzol mit starker Salpetersäure im Rohr auf 150—160° (FREUND, FLEISCHER, *A.* 414, 42). Bei der Oxydation von 2.4.5-Trimethyl-benzoesäure mit alkal. Permanganat-Lösung bei 70—100°

(MILLS, *Soc.* **101**, 2193). Aus *α.β*-Dibrom-glutarsäure-diäthylester durch Behandeln mit alkoh. Kalilauge (FEIST, *B.* **44**, 137). Man erhitzt Holzkohle mit konz. Schwefelsäure auf 300° oder kocht mit konz. Salpetersäure, erhitzt das rohe Reaktionsprodukt mit Kaliumbisulfat bezw. Kaliumbisulfat und konz. Schwefelsäure und löst das entstandene Pyromellitsäureanhydrid in heißem Wasser auf (H. MEYER, STEINER, *M.* **35**, 392)[1]). — Die wasserfreie Säure schmilzt bei 273—275° (MEY., ST.), 275° (FEIST). Verhält sich bei der Titration gegen Methylorange wie eine zweibasische Säure (MEY., ST., *M.* **35**, 486). — **Ammoniumsalz.** Nadeln mit 3 H_2O. Leicht löslich in kaltem Wasser. Liefert beim Erhitzen auf 200° Pyromellitsäurediimid (Syst. No. 3632) (MEY., ST.). — $Ba_2C_{10}H_2O_8 + 2H_2O$. Weißer Niederschlag (MILLS).

Tetramethylester $C_{14}H_{14}O_8 = C_6H_2(CO_2 \cdot CH_3)_4$ *(S. 998)*. Blättchen (aus Methanol). F: 141,5° (FEIST, *B.* **44**, 138).

Tetraamid $C_{10}H_{10}O_4N_4 = C_6H_2(CO \cdot NH_2)_4$. *B.* Beim Behandeln von Pyromellitsäurediimid (Syst. No. 3632) mit konz. Ammoniak (H. MEYER, STEINER, *M.* **35**, 398). — Weißes Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser unter teilweiser Verseifung, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen das Diimid zurück.

2. Benzol-dimalonsäure-(1.3), m-Phenylendimalonsäure $C_{12}H_{10}O_8 = C_6H_4[CH(CO_2H)_2]_2$.

4.6-Dinitro-phenylen-(1.3)-dimalonsäure-tetraäthylester $C_{20}H_{24}O_{12}N_2 = (O_2N)_2C_6H_2[CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Bei langem Erwärmen von 4.6-Dichlor-1.3-dinitro-benzol oder 5-Chlor-2.4-dinitro-phenylmalonsäure-diäthylester mit Natrium-malonester in Äther (BORSCHE, BAHR, *A.* **402**, 100). — Nadeln (aus Alkohol). F: 57—58°. — Liefert beim Kochen mit Eisessig und Schwefelsäure 4.6-Dinitro-m-phenylendiessigsäure.

3. *δ*-Phenyl-butan-*α.α.γ*-tricarbonsäure-*β*-essigsäure, *β*-Carboxymethyl-*α*-benzyl-*α'*-carboxy-glutarsäure $C_{15}H_{16}O_8 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH(CO_2H)_2$.

β-Carbäthoxymethyl-α-benzyl-α'-cyan-glutarsäure-diäthylester (?) $C_{21}H_{27}O_6N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$(?). *B.* Beim Behandeln des Äthylester-Gemisches der *α*(oder *γ*)-Benzyl-glutaconsäure (S. 392), das bei der Einw. von Natriumäthylat auf *δ*-Phenyl-*α*(oder *β*)-butylen-*α.α.γ*-tricarbonsäuretriäthylester in Alkohol entsteht, mit Natrium-cyanessigester in Alkohol (THORPE, WOOD, *Soc.* **103**, 1582). — Kp_{20}: 253°.

4. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_8$.

δ-Phenyl-*α*-butylen-*α.α.γ.γ*-tetracarbonsäure, *α*-Benzyl-*α.γ*-dicarboxy-glutaconsäure $C_{14}H_{12}O_8 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH{:}C(CO_2H)_2$.

Tetraäthylester $C_{22}H_{28}O_8 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH{:}C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ *(S. 1002)*. *B.* Man erhitzt die Natriumverbindung des *α.γ*-Dicarboxy-glutaconsäuretetraäthylesters mit überschüssigem Benzyljodid in Alkohol (THOLE, THORPE, *Soc.* **99**, 2200). — F: 78°. Kp_{18}: 253°. — Bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung erhält man den Triäthylester der *α*(oder *γ*)-Benzyl-*γ*(oder *α*)-carboxy-glutaconsäure. Bei der Hydrolyse mit Salzsäure oder alkoh. Kalilauge entsteht höherschmelzende *α*(oder *γ*)-Benzyl-glutaconsäure.

5. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_8$.

p-Phenylen-bis-methylenmalonsäure $C_{14}H_{10}O_8 = C_6H_4[CH{:}C(CO_2H)_2]_2$.

Diäthylesterdinitril, p-Phenylen-bis-methylencyanessigsäureäthylester $C_{18}H_{16}O_4N_2 = C_6H_4[CH{:}C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$. *B.* Aus Terephthalaldehyd und Cyanessigsäureäthylester in Alkohol in Gegenwart von Piperidin (KAUFFMANN, *B.* **50**, 525). — Grünlichgelbe Nadeln (aus „Schwerbenzol"). F: 201°. Ziemlich leicht löslich in Chloroform, schwer in Benzol, sehr schwer in Alkohol. Fluoresciert in festem Zustand.

[1]) Vgl. hierzu nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] PHILIPPI, *A.* **428**, 286; Organic Syntheses **10** [New York 1930], S. 90.

Tetranitril, p-Phenylen-bis-methylenmalonsäuredinitril $C_{14}H_8N_4 = C_6H_4[CH:C(CN)_2]_2$. *B.* Aus Terephthaldehyd und Malonsäuredinitril in siedendem Alkohol (KAUFFMANN, *B.* 50, 526). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 212°. Sehr wenig löslich außer in Aceton. Fluoresciert in festem Zustand.

6. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_8$.

Naphthalin-tetracarbonsäure-(1.4.5.8) $C_{14}H_8O_8 = C_{10}H_4(CO_2H)_4$ *(S. 1002).* *B.* Bei der Oxydation von Acenaphthen-dicarbonsäure-(5.6), 6-Isobutyryl-acenaphthen-carbonsäure-(5) (FREUND, FLEISCHER, *A.* 399, 224) oder 6-Diäthylacetyl-acenaphthen-carbonsäure-(5) (FR., FL., *A.* 402, 74) mit alkal. Permanganat-Lösung.

7. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_8$.

1. Tetracarbonsäuren $C_{16}H_{10}O_8$.

1. ***Diphenyl-tetracarbonsäure-(2.3.2'.3')*** $C_{16}H_{10}O_8 = (HO_2C)_2C_6H_2 \cdot C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Der Tetramethylester entsteht beim Erhitzen von 3-Jod-phthalsäuredimethylester mit Kupferpulver auf 240—260°; man verseift den Tetramethylester mit alkoh. Kalilauge (KENNER, MATHEWS, *Soc.* 105, 2478). — Tafeln mit 1 H_2O. F: 265°. Sehr leicht löslich in Wasser. — Beim Schmelzen oder beim Erhitzen mit Acetylchlorid entsteht das Dianhydrid (Syst. No. 2797). — Kaliumsalz. Platten.

2.2'-Dimethylester $C_{18}H_{14}O_8 = CH_3 \cdot O_2C \cdot (HO_2C)C_6H_2 \cdot C_6H_2(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Tetramethylester durch Verseifen mit der berechneten Menge wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge (KENNER, MATHEWS, *Soc.* 105, 2479). — Prismen mit 1 $C_2H_5 \cdot OH$ (aus Alkohol). F: 205° (Zers.). — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt das Dianhydrid der Säure.

Tetramethylester $C_{20}H_{18}O_8 = (CH_3 \cdot O_2C)_2C_6H_2 \cdot C_6H_2(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* s. o. bei der Säure. — Nadeln (aus Benzol). F: 167° (KENNER, MATHEWS, *Soc.* 105, 2478). Schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht löslich in Benzol und heißem Petroläther, leicht in Chloroform. — Reaktion mit Hydrazin: K., M.

2. ***Diphenyl-tetracarbonsäure-(2.4.2'.4')*** $C_{16}H_{10}O_8 = (HO_2C)_2C_6H_2 \cdot C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Bei aufeinanderfolgendem Erhitzen von 2.4.2'.4'-Tetramethyl-diphenyl mit Chromschwefelsäure und sodaalkalischer Permanganat-Lösung (LIEBERMANN, KARDOS, *B.* 46, 200). Bei 3-tägigem Kochen von 2.7-Dimethyl-phenanthrenchinon mit Chromschwefelsäure (L., K.). Beim Kochen von 4.4'-Dimethyl-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2') mit Kaliumpermanganat-Lösung (L., *B.* 45, 1194). — Krystalle (aus Wasser). Ist bei 325° noch nicht geschmolzen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser.

Tetramethylester $C_{20}H_{18}O_8 = (CH_3 \cdot O_2C)_2C_6H_2 \cdot C_6H_2(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln der Säure mit methylalkoholischer Salzsäure (LIEBERMANN, *B.* 45, 1194). — Krystalle (aus Methanol). F: 181—182°.

3. ***Diphenyl-tetracarbonsäure-(2.5.2'.5')*** $C_{16}H_{10}O_8 = (HO_2C)_2C_6H_2 \cdot C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Der Tetramethylester entsteht beim Behandeln von Jodterephthalsäuredimethylester mit Kupferpulver bei 260—310°; man verseift ihn mit alkoh. Kalilauge (KENNER, WITHAM, *Soc.* 103, 237). — Schmilzt oberhalb 300°. Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

Tetramethylester $C_{20}H_{18}O_8 = (CH_3 \cdot O_2C)_2C_6H_2 \cdot C_6H_2(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* s. o. bei der Säure. — Prismen (aus Benzol). F: 156° (KENNER, WITHAM, *Soc.* 103, 237).

4. ***Diphenyl-tetracarbonsäure-(2.6.2'.6')*** $C_{16}H_{10}O_8 = (HO_2C)_2C_6H_2 \cdot C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Der Tetramethylester entsteht beim Erhitzen von 2-Jod-isophthalsäuredimethylester mit Kupferpulver bis auf 200°; die Säure erhält man durch Verseifen des Tetramethylesters (F. MAYER, *B.* 44, 2302). — Blättchen. Ist bei 350° noch nicht geschmolzen. Sehr wenig löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser.

Tetramethylester $C_{20}H_{18}O_8 = (CH_3 \cdot O_2C)_2C_6H_2 \cdot C_6H_2(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* s. o. bei der Säure. — Nadeln (aus Methanol). F: 125—126° (F. MAYER, *B.* 44, 2301).

Tetrachlorid $C_{16}H_6O_4Cl_4 = (ClOC)_2C_6H_2 \cdot C_6H_2(COCl)_2$. *B.* Aus der Säure beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und wenig Phosphoroxychlorid auf 170° (F. MAYER, *B.* 44, 2302). — F: 189—190°. — Gibt beim Erhitzen mit Kupfer auf 350° eine amorphe, rote Substanz.

5. ***Diphenyl-tetracarbonsäure-(2.2'.x.x)*** $C_{16}H_{10}O_8 = (HO_2C)_2C_6H_2 \cdot C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Bei der Oxydation von 2.2'-Dimethyl-diphenyl-dicarbonsäure-(x.x) mit Permanganat

(LIEBERMANN, *B.* 45, 1206). — Krystalle (aus Wasser). F: 334°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem Wasser, Alkohol und Eisessig, sehr wenig in Äther und Ligroin.

Tetramethylester $C_{20}H_{18}O_8 = (CH_3 \cdot O_2C)_2C_6H_2 \cdot C_6H_2(CO_2 \cdot CH_3)_2$. F: 141° (LIEBERMANN, *B.* 45, 1207).

6. ***Diphenyl-tetracarbonsäure-(3.4.3'.4')*** $C_{16}H_{10}O_8 = (HO_2C)_2C_6H_2 \cdot C_6H_2(CO_2H)_2$ *(S. 1003)*. *B.* Beim Erhitzen von 4-Jod-phthalsäuredimethylester mit Kupferpulver auf 260° erhält man den Tetramethylester; man verseift ihn mit alkoh. Kalilauge (KENNER, MATHEWS, *Soc.* 105, 2481). — Krystallisiert aus Wasser mit 1—$1^1/_2 H_2O$ (LIEBERMANN, *B.* 45, 1200), mit $2H_2O$ (K., M.). Schmilzt oberhalb 300° (Zers.) (LIE.). — Gibt beim Erhitzen mit Acetylchlorid das Dianhydrid (Syst. No. 2797) (K., M.). Gibt beim Schmelzen mit Resorcin einen Farbstoff (LOEWENHERZ, *B.* 26, 2487; LIE.).

Tetramethylester $C_{20}H_{18}O_8 = (CH_3 \cdot O_2C)_2C_6H_2 \cdot C_6H_2(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* s. o. bei der Säure. — Prismen (aus Methanol). F: 99—100° (LIEBERMANN, *B.* 45, 1200; vgl. dazu KENNER, MATHEWS, *Soc.* 105, 2481).

6 (?)-Nitro-diphenyl-tetracarbonsäure-(3.4.3'.4') $C_{16}H_9O_{10}N = (HO_2C)_2C_6H_2(NO_2) \cdot C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Aus 6(?)-Nitro-3.4.3'.4'-tetramethyl-diphenyl beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,15) im geschlossenen Rohr auf 170—180° (CROSSLEY, HAMPSHIRE, *Soc.* 99, 724). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus Wasser). Beginnt bei 225° sich zu zersetzen; F: 228°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, fast unlöslich in Benzol und Chloroform. — $Ag_4C_{16}H_5O_{10}N$. Gelblicher Niederschlag. Zersetzt sich beim Erhitzen.

Tetraäthylester $C_{24}H_{25}O_{10}N = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2C_6H_2(NO_2) \cdot C_6H_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der Säure und Äthyljodid in Benzol (CROSSLEY, HAMPSHIRE, *Soc.* 99, 724). — Nadeln (aus Alkohol). F: 126—127°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton und Essigester.

7. ***Diphenyl-tetracarbonsäure-(4.4'.x.x)*** $C_{16}H_{10}O_8 = (HO_2C)_2C_6H_2 \cdot C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Bei der Oxydation von 4.4'-Dimethyl-diphenyl-dicarbonsäure-(x.x) mit Permanganat (LIEBERMANN, *B.* 45, 1197). — Krystalle mit $2H_2O$ (aus Wasser). Gibt das Krystallwasser bei 100° ab; F: 290°. Sublimiert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt. Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser, sehr wenig in siedendem Benzol. — Gibt bei tagelangem Erhitzen auf 120—125° oder beim Erhitzen mit Acetylchlorid im Rohr auf 130° (?) ein Monoanhydrid $(C_{16}H_8O_7)_x$ (?) (s. u.), beim Erhitzen mit Acetylchlorid im Rohr auf 140° bis 150° ein Dianhydrid $(C_{16}H_6O_6)_x$ (?) (s. u.). Liefert beim Schmelzen mit Resorcin einen orangeroten Farbstoff.

Monoanhydrid $(C_{16}H_8O_7)_x$ (?). *B.* s. o. — F: 290° (L.).

Dianhydrid $(C_{16}H_6O_6)_x$ (?). *B.* s. o. — F: 290—292° (L.).

Tetramethylester $C_{20}H_{18}O_8 = (CH_3 \cdot O_2C)_2C_6H_3 \cdot C_6H_2(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen der Säure mit methylalkoholischer Salzsäure (LIEBERMANN, *B.* 45, 1199). — Krystalle (aus Methanol). F: 99—100°.

2. α.γ-Bis-[2-carboxy-phenyl]-propan-β.β-dicarbonsäure, Bis-[2-carboxy-benzyl]-malonsäure $C_{19}H_{16}O_8 = (HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2C(CO_2H)_2$.

Diäthylester-dinitril, Bis-[2-cyan-benzyl]-malonsäure-diäthylester $C_{23}H_{22}O_4N_2 = (NC \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ *(S. 1003)*. Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge Bis-[2-carbaminyl-benzyl]-essigsäure und gelbe Prismen vom Schmelzpunkt 142°, die ein bei 256° schmelzendes Semicarbazon geben (MITCHELL, THORPE, *Soc.* 97, 2281).

Trinitril, Bis-[2-cyan-benzyl]-cyanessigsäure $C_{19}H_{13}O_2N_3 = (NC \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2C(CN) \cdot CO_2H$ *(S. 1003)*. F: 175° (Zers.) (MITCHELL, THORPE, *Soc.* 97, 2280).

Äthylester-trinitril, Bis-[2-cyan-benzyl]-cyanessigsäureäthylester $C_{21}H_{17}O_2N_3 = (NC \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 1003)*. Nadeln (aus Alkohol). F: 123° (MITCHELL, THORPE, *Soc.* 97, 2280). Schwer löslich in Äther. — Liefert beim Kochen mit Schwefelsäure Bis-[2-carboxy-benzyl]-essigsäure.

3. α.ζ-Diphenyl-hexan-β.β.ε.ε-tetracarbonsäure, α.δ-Dibenzyl-butan-α.α.δ.δ-tetracarbonsäure, α.α'-Dibenzyl-α.α'-dicarboxy-adipinsäure $C_{22}H_{22}O_8 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ *(S. 1004)*. *B.* (Der Tetraäthylester entsteht .... *Soc.* 65, 1019; WOLFF, D.R.P. 233968; *C.* 1911 I, 1567; *Frdl.* 10, 1155).

Tetraäthylester $C_{30}H_{38}O_8 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ *(S. 1004)*. Würfel (aus Alkohol oder Äther). F: 124—125° (WOLFF, D.R.P. 233968; *C.* 1911 I, 1567; *Frdl.* 10, 1155).

8. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_8$.

2.4-Diphenyl-cyclobutan-di-[β-isobernsteinsäure]-(1.3), 1.3-Bis-[β.β-dicarboxy-äthyl]-2.4-diphenyl-cyclobutan $C_{24}H_{24}O_8$ = $(HO_2C)_2CH \cdot CH_2 \cdot HC\langle^{CH(C_6H_5)}_{CH(C_6H_5)}\rangle CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$.

2.4-Diphenyl-cyclobutan-bis-[α.β-dibrom-β-isobernsteinsäure]-(1.3), 1.3-Bis-[α.β-dibrom-β.β-dicarboxy-äthyl]-2.4-diphenyl-cyclobutan $C_{24}H_{20}O_8Br_4 = (C_6H_5)_2C_4H_4[CHBr \cdot CBr(CO_2H)_2]_2$. *B.* Bei der Einw. von Brom und Wasser auf 2.4-Diphenyl-cyclobutan-bis-methylenmalonsäure-(1.3) (STOBBE, *B.* 45, 3406; vgl. a. KOHLER, *Am.* 28, 237). — Farblos. Zersetzt sich etwas oberhalb 100°. Ist sehr unbeständig.

9. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_8$.

δ-Phenyl-γ-benzyl-α.ζ-heptadien-α.α.η.η-tetracarbonsäure $C_{24}H_{22}O_8$ = $(HO_2C)_2C:CH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH:C(CO_2H)_2$.

γ-Brom-δ-phenyl-γ-[α-brom-benzyl]-α.η-dicyan-α.ζ-heptadien-α.η-dicarbonsäurediäthylester (?) $C_{28}H_{26}O_4N_2Br_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CN):CH \cdot CBr(CHBr \cdot C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (?). *B.* Durch Einw. von 1 Mol Brom auf δ-Phenyl-γ-benzal-α.η-dicyan-α.ζ-heptadien-α.η-dicarbonsäurediäthylester (?) (s. u.). in Chloroform bei 0° (REIMER, *Am.* 45, 432). — Krystalle (aus Methanol). F: 126—127°. Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, schwer in kaltem Alkohol und Äther.

10. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-28}O_8$.

Tetracarbonsäuren $C_{24}H_{20}O_8$.

1. *δ-Phenyl-γ-benzal-α.ζ-heptadien-α.α.η.η-tetracarbonsäure* $C_{24}H_{20}O_8$ = $(HO_2C)_2C:CH \cdot C(:CH \cdot C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH:C(CO_2H)_2$.

δ-Phenyl-γ-benzal-α.η-dicyan-α.ζ-heptadien-α.η-dicarbonsäurediäthylester (?) $C_{28}H_{26}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CN):CH \cdot C(:CH \cdot C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (?). Das Mol.-Gew. wurde ebullioskopisch in Benzol bestimmt (REIMER, *Am.* 45, 428). — *B.* Neben Benzaldehyd bei der Einw. von Sonnenlicht oder Quecksilberlicht auf festen stabilen Cinnamalcyanessigsäureäthylester (R., *Am.* 45, 427). — Krystalle (aus Alkohol). F: 166°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, schwer in Alkohol, heißem Ligroin und Äther. — Bei der Destillation unter vermindertem Druck entstehen stabiler und labiler Cinnamalcyanessigsäureäthylester. Bei der Oxydation mit kalter Permanganat-Lösung erhält man Benzaldehyd. Beim Kochen mit Kaliumbichromat in 50%iger Essigsäure entsteht β.δ-Diphenyl-γ-butylen-α.γ-dicarbonsäure (?). Liefert mit 1 Mol Brom in Chloroform in der Kälte γ-Brom-δ-phenyl-γ-[α-brom-benzyl]-α.η-dicyan-α.ζ-heptadien-α.η-dicarbonsäurediäthylester (s. o.); bei Anwendung einer viel geringeren Menge Brom trat einmal Isomerisierung zu 2.4-Diphenyl-cyclobutan-bis-methylencyanessigsäureäthylester-(1.3) (S. 440) ein. Zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol und bei der Verseifung. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit karmoisinroter Farbe.

2. *2.4-Diphenyl-cyclobutan-bis-methylenmalonsäure-(1.3)* $C_{24}H_{20}O_8$ = $(HO_2C)_2C:CH \cdot HC\langle^{CH(C_6H_5)}_{CH(C_6H_5)}\rangle CH \cdot CH:C(CO_2H)_2$ *(S. 1005)*. Absorptionsspektrum in Alkohol: STOBBE, *B.* 44, 961. — Das Produkt der CO_2-Abspaltung ist wohl nicht 2.4-Diphenyl-cyclobutan-di-[β-acrylsäure]-(1.3), sondern wahrscheinlich δ-Phenyl-γ-benzal-α.ζ-heptadien-α.η-dicarbonsäure (STOBBE, HENSEL, SIMON, *J. pr.* [2] 110, 134; vgl. RUBER, *B.* 46, 338). Gibt mit Brom in Gegenwart von Wasser 2.4-Diphenyl-cyclobutan-bis-[α.β-dibrom-β-isobernsteinsäure]-(1.3) (STOBBE, *B.* 45, 3406; vgl. auch KOHLER, *Am.* 28, 237).

2.4-Diphenyl-cyclobutan-bis-methylencyanessigsäuremethylester-(1.3) $C_{26}H_{22}O_4N_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C(CN):CH \cdot HC\langle^{CH(C_6H_5)}_{CH(C_6H_5)}\rangle CH \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Das Mol.-Gew.

wurde ebullioskopisch in Benzol bestimmt (REIMER, *Am.* 45, 425). — *B.* Entsteht aus festem Cinnamalcyanessigsäuremethylester im Sonnenlicht oder im Quecksilberlicht bei 35°, langsam auch im zerstreuten Tageslicht (R., *Am.* 45, 424). — Farblose Krystalle (aus Aceton + Ligroin). F: 172,5°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton, sehr wenig in Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin. — Liefert bei der Destillation unter 20 mm Druck das Ausgangsmaterial zurück. Bei der Oxydation mit Permanganat in Aceton in der Kälte erhält man α-Truxillsäure, Benzoesäure und Oxalsäure. Einw. von Brom: R., *Am.* 45, 426. Bei der Verseifung erhält man Cinnamalcyanessigsäure. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist citronengelb.

2.4-Diphenyl-cyclobutan-bis-methylencyanessigsäureäthylester-(1.3) $C_{32}H_{36}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CN):CH \cdot HC<\begin{matrix}CH(C_6H_5)\\CH(C_6H_5)\end{matrix}>CH \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Das Mol.-Gew. wurde ebullioskopisch in Benzol bestimmt (REIMER, *Am.* 45, 433). — *B.* Entsteht bei der Einw. von Sonnenlicht auf festen labilen Cinnamalcyanessigsäureäthylester (R., *Am.* 45, 435). Entstand in einem Falle beim Behandeln von δ-Phenyl-γ-benzal-α.η-dicyan-α.ζ-heptadien-α.η-dicarbonsäurediäthylester (?) mit geringen Mengen Brom in Chloroform (R., *Am.* 45, 433). — Farblose Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 128°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, heißem Methanol und heißem Alkohol, schwer in Äther und Ligroin. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in Aceton α-Truxillsäure, Benzoesäure und Oxalsäure. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

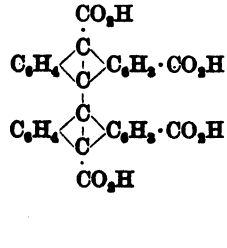
2.4-Diphenyl-cyclobutan-bis-methylencyanessigsäurepropylester-(1.3) $C_{30}H_{32}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot C(CN):CH \cdot HC<\begin{matrix}CH(C_6H_5)\\CH(C_6H_5)\end{matrix}>CH \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. Das Mol.-Gew. wurde ebullioskopisch in Benzol bestimmt (REIMER, KELLER, *Am.* 50, 165). — *B.* Bei der Einw. von Sonnenlicht auf festen Cinnamalcyanessigsäurepropylester (R., K., *Am.* 50, 164). — Farblose Nadeln (aus Propylalkohol). F: 107—108°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol, Aceton und Chloroform, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin. — Zersetzt sich äußerst langsam in alkoholischer oder benzolischer Lösung unter der Einw. von Sonnenlicht. Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in Aceton α-Truxillsäure, Benzoesäure und Oxalsäure.

2.4-Diphenyl-cyclobutan-bis-methylencyanessigsäureisopropylester-(1.3) $C_{30}H_{32}O_4N_2 = (CH_3)_2CH \cdot O_2C \cdot C(CN):CH \cdot HC<\begin{matrix}CH(C_6H_5)\\CH(C_6H_5)\end{matrix}>CH \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Das Mol.-Gew. wurde ebullioskopisch in Benzol bestimmt (REIMER, KELLER, *Am.* 50, 166). — *B.* Bei der Einw. von Sonnenlicht auf festen Cinnamalcyanessigsäureisopropylester (R., K.). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 136°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und heißem Alkohol, ziemlich leicht in Aceton, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in Aceton α-Truxillsäure.

2.4-Diphenyl-cyclobutan-bis-methylencyanessigsäureisobutylester-(1.3) $C_{32}H_{36}O_4N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot C(CN):CH \cdot HC<\begin{matrix}CH(C_6H_5)\\CH(C_6H_5)\end{matrix}>CH \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Das Mol.-Gew. wurde ebullioskopisch in Benzol bestimmt (REIMER, KELLER, *Am.* 50, 168). — *B.* Bei der Einw. von Sonnenlicht auf festen stabilen Cinnamalcyanessigsäureisobutylester (R., K., *Am.* 50, 167). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 123°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol und heißem Alkohol, sehr wenig in Äther und Ligroin. — Die alkoh. Lösung zersetzt sich am Licht sehr langsam. Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in Aceton α-Truxillsäure.

11. Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-46}O_8$.

Dianthranyl-(9.9')-tetracarbonsäure-(10.10'.x.x) $C_{32}H_{18}O_8$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Oxalylchlorid und Aluminiumchlorid auf Dianthranyl in Schwefelkohlenstoff (LIEBERMANN, KARDOS, MÜHLE, *B.* 48, 1650). — Orangefarbenes Pulver (aus Eisessig). — Gibt beim Erhitzen auf 160° ein Monoanhydrid $C_{32}H_{16}O_7$. — $Ca_2C_{32}H_{14}O_8$. Hellgelbe Flocken. Leicht löslich in Wasser.



E. Pentacarbonsäuren.

1. Pentacarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_{10}$.

1. Cyclobutan-pentacarbonsäure-(1.1.2.2.3) $C_9H_8O_{10} = \begin{matrix}(HO_2C)_2C\cdot C(CO_2H)_2\\ H_2C\cdot CH\cdot CO_2H\end{matrix}$.

B. Der Pentaäthylester entsteht beim Umsetzen der Dinatrium-Verbindung des Äthan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetraäthylesters mit *α.β*-Dibrom-propionsäureäthylester in Alkohol; man verseift ihn durch Kochen mit 25%iger methylalkoholischer Kalilauge (GOLDSWORTHY, PERKIN, *Soc.* 105, 2669). — Wurde nicht rein dargestellt. — Gibt beim Erhitzen auf 190° niedrigerschmelzende Cyclobutan-tricarbonsäure-(1.2.3).

Pentaäthylester $C_{19}H_{28}O_{10} = C_4H_3(CO_2\cdot C_2H_5)_5$. *B.* s. o. bei der Säure. — Wurde nicht rein dargestellt. Kp_{20}: ca. 230° (GOLDSWORTHY, PERKIN, *Soc.* 105, 2669).

2. Cyclopentan-pentacarbonsäure-(1.1.2.4.4) $C_{10}H_{10}O_{10} = \begin{matrix}HO_2C\cdot HC\cdot CH_2\\ (HO_2C)_2C\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!C(CO_2H)_2$.

Pentaäthylester $C_{30}H_{30}O_{10} = C_5H_5(CO_2\cdot C_2H_5)_5$. *B.* Beim Erhitzen der Dinatrium-Verbindung des Methylendimalonsäuretetraäthylesters mit *α.β*-Dibrom-propionsäureäthylester in Alkohol auf 100° (GOLDSWORTHY, PERKIN, *Soc.* 105, 2671). — Kp_{15}: ca. 234° bis 236°. — Gibt beim Kochen mit 25%iger methylalkoholischer Kalilauge Cyclopentan-tetracarbonsäure-(1.1.2.4).

3. Cycloheptan-pentacarbonsäure-(1.1.2.4.4) $C_{12}H_{14}O_{10} = \begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2\\ H_2C\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CO_2H$.

Pentaäthylester $C_{32}H_{24}O_{10} = C_7H_9(CO_2\cdot C_2H_5)_5$. *B.* Beim Erhitzen der Dinatrium-Verbindung des Pentan-tetracarbonsäure-(1.1.5.5)-tetraäthylesters mit *α.β*-Dibrom-propionsäureäthylester in Alkohol auf 100° (GOLDSWORTHY, PERKIN, *Soc.* 105, 2675). — Liefert beim Verseifen mit methylalkoholischer Kalilauge und Erhitzen des Reaktionsproduktes auf 200° Cycloheptan-tricarbonsäure-(1.2.4).

2. Pentacarbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_{10}$.

Benzolpentacarbonsäure $C_{11}H_6O_{10} = C_6H(CO_2H)_5$ *(S. 1006).* *B.* Beim Erhitzen von 4.7-Dimethyl-2.2-diäthyl-5-acetyl-hydrinden oder 4.7-Dimethyl-2.2.5-triäthyl-indandion-(1.3) mit starker Salpetersäure im Rohr auf 150° bezw. 140° (FREUND, FLEISCHER, *A.* 414, 9, 12). — Blättchen (aus Salpetersäure). Schmilzt wasserfrei bei 238° (FR., FL.). Dichte, Viscosität und elektrische Leitfähigkeit der wäßr. Lösungen der freien Säure, des Tetranatriumsalzes und des Pentanatriumsalzes bei 0°, 25° und 50°: NOYES, LOMBARD, *Am. Soc.* 33, 1429.

F. Hexacarbonsäuren.

1. Hexacarbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_{12}$.

1. Cyclopropanhexacarbonsäure $C_9H_6O_{12} = \begin{matrix}(HO_2C)_2C\\ (HO_2C)_2C\end{matrix}\!\!>\!C(CO_2H)_2$.

Triäthylester-trinitril, 1.2.3-Tricyan-cyclopropan-tricarbonsäure-(1.2.3)-triäthylester $C_{15}H_{15}O_6N_3 = (NC)_3C_3(CO_2\cdot C_2H_5)_3$[1] *(S. 1006).* *B.* Aus Natrium-cyanessigester bei

[1]) Von SCHEIBER, HAUN (*B.* 47, 3339) ohne Berücksichtigung der Arbeiten von ERRERA, PERCIABOSCO (*B.* 33, 2979) und GOLDTHWAITE (*Am.* 30, 465) als Dicyanbernsteinsäurediäthylester aufgefaßt; die oben angegebene Konstitution wurde von THORPE (Priv.-Mitt.) bestätigt.

der Einw. von N-Brom-phthalimid in Benzol oder Äther (SCHEIBER, HAUN, *B.* 47, 3339). — F: 120—121°.

2. Cyclobutan-hexacarbonsäure-(1.1.2.2.3.4) $C_{10}H_8O_{12}$ = $(HO_2C)_2C \cdot CH \cdot CO_2H$ / $(HO_2C)_2C \cdot CH \cdot CO_2H$

Hexaäthylester $C_{22}H_{32}O_{12} = C_4H_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_6$. *B.* Aus dem Diäthylester der hochschmelzenden oder der niedrigschmelzenden $\alpha.\alpha'$-Dibrom-bernsteinsäure und Dinatrium-äthan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetraäthylester in Äther unter Eiskühlung (SHIBATA, *B.* 43, 2619). — Monokline Tafeln (aus Alkohol). F: 80°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in kaltem Alkohol und Äther. — Wird durch Alkali bei 0° zersetzt.

3. Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3)-diessigsäure-(2.4) $C_{12}H_{12}O_{12}$ = $HO_2C \cdot CH_2 \cdot HC<^{C(CO_2H)_2}_{C(CO_2H)_2}>CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Tetraäthylester-dinitril, 1.3-Dicyan-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3)-diessigsäure-(2.4)-tetraäthylester $C_{20}H_{26}O_8N_2$ = $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot HC<^{C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5)}_{C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5)}>CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Formulierung nach INGOLD, PERREN, THORPE, *Soc.* 121, 1769). Vgl. hierzu den Artikel α-Cyan-glutaconsäure-diäthylester, Ergw. Bd. II, S. 327.

2. Hexacarbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_{12}$.

Hexacarbonsäuren $C_{12}H_{10}O_{12}$.

1. ***Bicyclo-[0.1.1]-butan-dicarbonsäure-(2.4)-dimalonsäure-(1.3)***

$C_{12}H_{10}O_{12}$ = $(HO_2C)_2CH \cdot C—CH \cdot CO_2H$ / $HO_2C \cdot HC—C \cdot CH(CO_2H)_2$

Tetraäthylester $C_{20}H_{26}O_{12}$ = $(C_2H_5 \cdot O_2C)(HO_2C)CH \cdot C—CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ / $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot HC—C \cdot CH(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (?). *B.* Durch kurze Einw. von Natriumäthylat auf den Hexaäthylester (s. u.) in Alkohol + Äther und Ansäuern der Lösung der entstandenen Tetranatriumverbindung mit verd. Salzsäure (GUTHZEIT, HARTMANN, *J. pr.* [2] 81, 378). — Leicht bewegliche Flüssigkeit. — Entfärbt alkal. Permanganat-Lösung sofort. — $Na_4C_{20}H_{22}O_{12}$. Gelbe Flocken. — $Ag_2C_{20}H_{24}O_{12}$.

Hexaäthylester $C_{24}H_{34}O_{12}$ = $(C_2H_5 \cdot O_2C)_2CH \cdot C—CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ / $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot HC—C \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (?). *B.* Bei der Reduktion von 2.4-Dichlor-bicyclo-[0.1.1]-butan-dicarbonsäure-(2.4)-bis-chlormalonsäure-(1.3)-hexaäthylester mit Zinkstaub und Eisessig (GUTHZEIT, HARTMANN, *J. pr.* [2] 81, 377). — Öl. Läßt sich nicht destillieren. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther und Ligroin. — Entfärbt Permanganat-Lösung sofort. Liefert beim Behandeln mit Natriumäthylat die Natriumverbindung des Tetraäthylesters (s. o.). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure erhält man Bicyclo-[0.1.1]-butan-dicarbonsäure-(2.4)-diessigsäure-(1.3).

2.4-Dichlor-bicyclo-[0.1.1]-butan-dicarbonsäure-(2.4)-bis-chlormalonsäure-(1.3)-hexaäthylester $C_{24}H_{30}O_{12}Cl_4$ = $(C_2H_5 \cdot O_2C)_2CCl \cdot C—CCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ / $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot ClC—C \cdot CCl(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ (?). *B.* Beim Einleiten von Chlor in die siedende Lösung von Bicyclo-[0.1.1]-butan-tetracarbonsäure-(2.2.4.4)-dimalonsäure-(1.3)-oktaäthylester in Tetrachlorkohlenstoff im Dunkeln (GUTHZEIT, HARTMANN, *J. pr.* [2] 81, 376). — Undestillierbare, harzige Masse, die beim Aufbewahren glasig erstarrt. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig Bicyclo-[0.1.1]-butan-dicarbonsäure-(2.4)-dimalonsäure-(1.3)-hexaäthylester.

2. ***Bicyclo-[0.1.1]-butan-tetracarbonsäure-(2.2.4.4)-diessigsäure-(1.3)***

$C_{12}H_{10}O_{12}$ = $HO_2C \cdot CH_2 \cdot C—C(CO_2H)_2$ / $(HO_2C)_2C—C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$

Tetraäthylester $C_{20}H_{26}O_{12}$ = $\begin{matrix} HO_2C\cdot CH_2\cdot C\text{—}C(CO_2\cdot C_2H_5)_2 \\ (C_2H_5\cdot O_2C)_2C\text{—}C\cdot CH_2\cdot CO_2H \end{matrix}$ (?). *B.* Beim Erhitzen des Hexaäthylesters (s. u.) mit konz. Salzsäure (GUTHZEIT, HARTMANN, *J. pr.* [2] **81**, 363). Man erhitzt den Hexaäthylester oder den Oktaäthylester der Bicyclo-[0.1.1]-butan-tetracarbonsäure-(2.2.4.4)-dimalonsäure-(1.3) mit konz. Salzsäure (G., H., *J. pr.* [2] **81**, 360, 362). — Krystalle mit $3H_2O$ (aus Wasser). F: 152°. Gibt im Vakuum über konz. Schwefelsäure $2H_2O$ ab. Schwer löslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge Bicyclo-[0.1.1]-butan-dicarbonsäure-(2.4)-diessigsäure-(1.3). — $Ag_2C_{20}H_{24}O_{12}$. — $ZnC_{20}H_{24}O_{12}$.

Hexaäthylester $C_{24}H_{34}O_{12}$ = $\begin{matrix} C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C\text{—}C(CO_2\cdot C_2H_5)_2 \\ (C_2H_5\cdot O_2C)_2C\text{—}C\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ (?). Das Mol.-Gew. wurde ebullioskopisch in Essigester bestimmt (GUTHZEIT, HARTMANN, *J. pr.* [2] **81**, 364). — *B.* Durch Behandeln der alkoh. Lösung des Tetraäthylesters (s. o.) mit Chlorwasserstoff (G., H., *J. pr.* [2] **81**, 363). Bei der Reduktion von Bicyclo-[0.1.1]-butan-tetracarbonsäure-(2.2.4.4)-bis-dichlor (bezw. -dibrom)essigsäure-(1.3)-hexaäthylester mit Zinkstaub und Eisessig (G., H., *J. pr.* [2] **81**, 374, 376). — Ätherisch riechende Krystalle (aus Äther). F: 71°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther und Ligroin, sehr leicht löslich in anderen organischen Lösungsmitteln. Dichte und Brechungsindices einer Lösung in Benzol: G., H., *J. pr.* [2] **81**, 380. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure den Tetraäthylester zurück.

Bicyclo-[0.1.1]-butan-tetracarbonsäure-(2.2.4.4)-bis-dichloressigsäure-(1.3)-hexaäthylester $C_{24}H_{30}O_{12}Cl_4$ = $\begin{matrix} C_2H_5\cdot O_2C\cdot CCl_2\cdot C\text{—}C(CO_2\cdot C_2H_5)_2 \\ (C_2H_5\cdot O_2C)_2C\text{—}C\cdot CCl_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ (?). *B.* Beim Einleiten von Chlor in die siedende Lösung von Bicyclo-[0.1.1]-butan-tetracarbonsäure-(2.2.4.4)-dimalonsäure-(1.3)-oktaäthylester in Tetrachlorkohlenstoff im Sonnenlicht (GUTHZEIT, HARTMANN, *J. pr.* [2] **81**, 375). — Harzige Masse, die beim Aufbewahren glasartig erstarrt. Läßt sich nicht destillieren. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig Bicyclo-[0.1.1]-butan-tetracarbonsäure-(2.2.4.4)-diessigsäure-(1.3)-hexaäthylester.

Bicyclo-[0.1.1]-butan-tetracarbonsäure-(2.2.4.4)-bis-dibromessigsäure-(1.3)-hexaäthylester $C_{24}H_{30}O_{12}Br_4$ = $\begin{matrix} C_2H_5\cdot O_2C\cdot CBr_2\cdot C\text{—}C(CO_2\cdot C_2H_5)_2 \\ (C_2H_5\cdot O_2C)_2C\text{—}C\cdot CBr_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ (?). *B.* Aus dem Oktaäthylester der Bicyclo-[0.1.1]-butan-tetracarbonsäure-(2.2.4.4)-dimalonsäure-(1.3) beim Kochen mit überschüssigem Brom in Eisessig im Sonnenlicht (GUTHZEIT, HARTMANN, *J. pr.* [2] **81**, 374). — Zähes gelbliches Öl, das beim Aufbewahren glasartig erstarrt. Ist nicht destillierbar. — Liefert beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig Bicyclo-[0.1.1]-butan-tetracarbonsäure-(2.2.4.4)-diessigsäure-(1.3)-hexaäthylester.

3. Hexacarbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_{12}$.

Benzolhexacarbonsäure, Mellitsäure $C_{12}H_6O_{12} = C_6(CO_2H)_6$ *(S. 1008).* Geschichtliches über Honigstein und Mellitsäure: H. MEYER, STEINER, *M.* **35**, 476. — *B.* Beim Erhitzen von 4.7-Dimethyl-2.2.4'.4'-tetraäthyl-5.6-[cyclopenteno-(1'.2')]-hydrinden (Ergw. Bd. V, S. 256) mit rauchender Salpetersäure (D: 1,49) im Rohr auf 140—150° (FREUND, FLEISCHER, *A.* **414**, 23) oder von 4.7-Dimethyl-2.2-diäthyl-5.6-diäthylmalonyl-hydrinden mit starker Salpetersäure im Rohr auf 140—150° (FR., FL., *A.* **414**, 22). {Neben anderen Produkten bei der Oxydation von chemisch hergestelltem Kohlenstoff ... oder Graphit ... SCHULZE, *B.* **4**, 802, 806}; vgl. H. MEYER, *M.* **35**, 163)[1]. Entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von Zuckerkohle mit Natronlauge auf 160° (K. A. HOFMANN, SCHUMPELT, RITTER, *B.* **46**, 2862). Neben anderen Produkten bei der Einw. von Alkalichlorat auf Zuckerkohle, Holzkohle oder Ruß in Gegenwart von Osmium oder Osmiumtetroxyd (H., SCH., R., *B.* **46**, 2855; H., D. R. P. 267906; *C.* **1914** I, 199). {Wurde aus einer schwarzen Masse erhalten ... (v. LIPPMANN, *B.* **27**, 3408}; *B.* **50**, 236). — *Darst.* Über die Ausbeuten bei der Oxydation verschiedener Holzkohle-Arten mit Salpetersäure (D: 1,51), auch in Gegenwart von Vanadinsäure, vgl. H. MEYER, STEINER, *M.* **35**, 482 [2]).

S. 1008, Z. 2 v. u. hinter „& SONS" *schalte ein* „SILBERRAD".

[1]) Zur Frage der Existenz von amorphem Kohlenstoff und der Unterschiede im Reaktionsvermögen verschiedener Kohlenstoffarten vgl. z. B. die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] erschienenen Arbeiten von U. HOFMANN (*Z. ang. Ch.* **44**, 841) und BERL, ANDRESS, REINHARDT, HERBERT (*Ph. Ch.* [A] **158**, 273).

[2]) Vgl. hierzu die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] veröffentlichten Arbeiten von PHILIPPI (*A.* **428**, 288, 295) und H. MEYER, RAUDNITZ (*B.* **63**, 2010).

Schmilzt im zugeschmolzenen Röhrchen bei 288° (H. MEYER, STEINER, *M.* 35, 486). Capillarer Aufstieg der wäßr. Lösung in Filtrierpapier: SKRAUP, KRAUSE, v. BIEHLER, *M.* 31, 759. — Mellitsäure liefert mit Thionylchlorid bei längerem Kochen oder beim Erhitzen im Rohr auf 150° Mellitsäuredianhydrid (s. nebenstehende Formel, Syst. No. 2899), beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf 160° oder beim Kochen mit Benzoylchlorid Mellitsäuretrianhydrid [1]) (Syst. No. 2963) (H. MEYER, STEINER, *M.* 35, 509, 512; *B.* 46, 814). Das Silbersalz reagiert überaus heftig unter Feuererscheinung mit Thionylchlorid (MEY., ST., *M.* 35, 510). [Beim Erhitzen des trocknen neutralen Ammoniumsalzes auf 150—160° .... *A.* 66, 49]; vgl. dazu MEY., ST., *M.* 35, 488; MUMM, *A.* 411, 256). Das Methylaminsalz liefert beim Erhitzen auf 200° Mellitsäure-tris-methylimid (Syst. No. 3889) (MEY., ST., *M.* 35, 505; *B.* 45, 3676; MUMM, *A.* 411, 247) und Mellitsäure-bis-methylimid (Syst. No. 3700) (MUMM). Mellitsäure kondensiert sich mit 2 Mol m-Aminophenol bei 160° zur Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2937) (SILBERRAD, ROY, *Am. Soc.* 32, 197). Kondensation mit 3-Dimethylamino-phenol und 3-Diäthylaminophenol: SI., ROY, *Am. Soc.* 32, 187. — $Ag_6C_{12}O_{12} + 12NH_3$. Aus dem Silbersalz der Mellitsäure durch Einw. von trocknem Ammoniak (BRUNI, LEVI, *G.* 46 II, 39).

Tetramethylester $C_{16}H_{14}O_{12} = (HO_2C)_2C_6(CO_2 \cdot CH_3)_4$. *B.* Beim Erhitzen von Mellitsäuretrianhydrid mit absol. Methanol im Rohr auf 100°, neben anderen Estern (H. MEYER, STEINER, *M.* 35, 517). — Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung zwischen 70° und 110°.

Triamid $C_{12}H_9O_9N_3 = (HO_2C)_3C_6(CO \cdot NH_2)_3$. *B.* Das Triammoniumsalz entsteht bei der Einw. von trocknem Ammoniak auf eine Suspension von Mellitsäuretrianhydrid in Äther (H. MEYER, STEINER, *M.* 35, 503). — $(NH_4)_3C_{12}H_6O_9N_3$. Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser.

4. Hexacarbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_{12}$.

Diphenyl-hexacarbonsäure-(2.4.2'.4'.x.x) $C_{18}H_{10}O_{12} = (HO_2C)_3C_6H_2 \cdot C_6H_2(CO_2H)_3$. *B.* Bei der Oxydation von 2.4.2'.4'-Tetramethyl-diphenyl-dicarbonsäure-(x.x) mit Permanganat (LIEBERMANN, *B.* 45, 1201). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 300°. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Äther, Chloroform und siedendem Toluol. — Die Schmelze mit Resorcin löst sich in verd. Ammoniak mit grüner Fluorescenz.

Hexamethylester $C_{24}H_{22}O_{12} = (CH_3 \cdot O_2C)_3C_6H_2 \cdot C_6H_2(CO_2 \cdot CH_3)_3$. Nadeln (aus Methanol). F: 202—204° (LIEBERMANN, *B.* 45, 1202).

G. Oktacarbonsäuren.

1. Oktacarbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_{16}$.

Oktacarbonsäuren $C_{14}H_{12}O_{16}$.

1. ***Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3)-dimalonsäure-(2.4)*** $C_{14}H_{12}O_{16} = (HO_2C)_2CH \cdot HC\langle \begin{matrix} C(CO_2H)_2 \\ C(CO_2H)_2 \end{matrix} \rangle CH \cdot CH(CO_2H)_2$ (vgl. No. 2).

Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3)-dimalonsäure-(2.4)-oktaäthylester vom Schmelzpunkt 103° $C_{30}H_{44}O_{16} = (C_2H_5 \cdot O_2C)_4C_4H_2[CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2]_2$ *(S. 1011)*. Absorptionsspektrum in absol. Alkohol: HARTMANN, *J. pr.* [2] 83, 191.

2. ***Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3 oder 1.1.2.2)-dimalonsäure-(2.4 oder 3.4)*** $C_{14}H_{12}O_{16} = (HO_2C)_2CH \cdot HC\langle \begin{matrix} C(CO_2H)_2 \\ C(CO_2H)_2 \end{matrix} \rangle CH \cdot CH(CO_2H)_2$ oder $(HO_2C)_2C\langle \begin{matrix} CH[CH(CO_2H)_2] \\ C(CO_2H)_2 \end{matrix} \rangle CH \cdot CH(CO_2H)_2$ (vgl. No. 1).

[1]) Vgl. hierzu nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] PHILIPPI (*A.* 428, 292); H. MEYER, RAUDNITZ (*B.* 63, 2012).

Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3 oder 1.1.2.2)-dimalonsäure-(2.4 oder 3.4)-oktaäthylester vom Schmelzpunkt 87—88° $C_{30}H_{44}O_{16} = (C_2H_5 \cdot O_2C)_4C_4H_2[CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2]_2$ *(S. 1012)*. Absorptionsspektrum in absol. Alkohol: HARTMANN, *J. pr.* [2] **83**, 191.

2. Oktacarbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_{16}$.

Bicyclo-[0.1.1]-butan-tetracarbonsäure-(2.2.4.4)-dimalonsäure-(1.3) $C_{14}H_{10}O_{16} = \begin{matrix}(HO_2C)_2CH \cdot C\text{—}C(CO_2H)_2 \\ (HO_2C)_2C\text{—}C \cdot CH(CO_2H)_2\end{matrix}$.

Hexaäthylester $C_{26}H_{34}O_{16} = \begin{matrix}(C_2H_5 \cdot O_2C)(HO_2C)CH \cdot C\text{—}C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \\ (C_2H_5 \cdot O_2C)_2C\text{—}C \cdot CH(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5\end{matrix}$ (?). *B.* Das Tetranatriumsalz entsteht bei kurzer Einw. von 4 Mol Natriumäthylat auf den Oktaäthylester (s. u.) in absol. Alkohol (GUTHZEIT, HARTMANN, *J. pr.* [2] **81**, 358). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 193°. Löslich in Alkohol, Äther und Aceton in der Wärme, schwer löslich in Essigester, sehr wenig in Chloroform, unlöslich in Wasser, Petroläther und Ligroin. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure Bicyclo-[0.1.1]-butan-tetracarbonsäure-(2.2.4.4)-diessigsäure-(1.3)-tetraäthylester (G., H., *J. pr.* [2] **81**, 362). Gibt beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge Bicyclo-[0.1.1]-butan-dicarbonsäure-(2.4)-diessigsäure-(1.3) (G., H., *J. pr.* [2] **81**, 366). — $Na_4C_{26}H_{30}O_{16}$. Rotes amorphes Pulver (G., H., *J. pr.* [2] **81**, 359). Absorptionsspektrum in Alkohol: H., *J. pr.* [2] **83**, 192. — $CuC_{26}H_{32}O_{16}$. Hellgrünes amorphes Pulver. Färbt sich beim Erhitzen violett und wird beim Abkühlen wieder grün. — $BaC_{26}H_{32}O_{16}$. Krystallpulver. — Die Schwermetallsalze sind in Wasser leicht löslich.

Oktaäthylester $C_{30}H_{42}O_{16} = (C_2H_5 \cdot O_2C)_4C_4[CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2]_2$(?). Diese Konstitution kommt nach GUTHZEIT, HARTMANN (*J. pr.* [2] **81**, 330) der im *Hptw. Bd. II, S. 878* beschriebenen Verbindung $C_{30}H_{42}O_{16}$ zu. Das Molekulargewicht wurde ebullioskopisch in Aceton bestimmt (GUTHZEIT, HARTMANN, *J. pr.* [2] **81**, 354). — *B.* Durch Behandeln der Natrium-Verbindung des $\alpha.\gamma$-Dicarboxy-glutaconsäuretetraäthylesters mit Jod in Toluol oder durch Kochen einer Benzol-Lösung des Kupfersalzes des $\alpha.\gamma$-Dicarboxy-glutaconsäuretetraäthylesters mit fein verteiltem Schwefel (GUTHZEIT, *B.* **40**, 4043; G., H., *J. pr.* [2] **81**, 352). Aus der Natriumverbindung des $\alpha.\gamma$-Dicarboxy-glutaconsäuretetraäthylesters und α-Chlor (bezw. α-Brom)-$\alpha.\gamma$-dicarboxy-glutaconsäuretetraäthylester in Xylol bei 180° bezw. in siedendem Xylol (G.; G., H.). Beim Kochen von α-Brom-$\alpha.\gamma$-dicarboxy-glutaconsäuretetraäthylester mit Natrium in Xylol (G., H.). — Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 86° (G., H., *J. pr.* [2] **81**, 354). Sehr leicht löslich in Chloroform und Aceton, leicht in Benzol und Essigester, in Methanol, Alkohol, Äther, Eisessig und Schwefelkohlenstoff in der Wärme, sehr wenig in Petroläther und Ligroin, unlöslich in Wasser (G., H.). Absorptionsspektrum in Alkohol: HARTMANN, *J. pr.* [2] **83**, 192. — Zersetzt sich bei 180° (G., H.). Gibt beim Einleiten von Chlor in die siedende Lösung in Tetrachlorkohlenstoff im Dunkeln 2.4-Dichlor-bicyclo-[0.1.1]-butan-dicarbonsäure-(2.4)-bis-chlormalonsäure-(1.3)-hexaäthylester (?), im Sonnenlicht Bicyclo-[0.1.1]-butan-tetracarbonsäure-(2.2.4.4)-bis-dichloressigsäure-(1.3)-hexaäthylester (?) (G., H., *J. pr.* [2] **81**, 375). Liefert mit 1 Mol Brom in siedendem Tetrachlorkohlenstoff im Sonnenlicht Bicyclo-[0.1.1]-butan-tetracarbonsäure-(2.2.4.4)-bis-brommalonsäure-(1.3)-oktaäthylester (?), mit überschüssigem Brom in siedendem Eisessig im Sonnenlicht Bicyclo-[0.1.1]-butan-tetracarbonsäure-(2.2.4.4)-bis-dibromessigsäure-(1.3)-hexaäthylester (?) (G., H., *J. pr.* [2] **81**, 372, 374). Beim Behandeln mit 4 Mol Natriumäthylat in Alkohol erhält man die Natriumverbindung des Hexaäthylesters (s. o.), beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge Bicyclo-[0.1.1]-butan-dicarbonsäure-(2.4)-diessigsäure-(1.3), beim Erhitzen mit konz. Salzsäure vorwiegend Bicyclo-[0.1.1]-butan-tetracarbonsäure-(2.2.4.4)-diessigsäure-(1.3)-tetraäthylester (G., H., *J. pr.* [2] **81**, 358, 361, 364). Verhalten gegen Zink und Äthyljodid: G., H., *J. pr.* [2] **81**, 368.

Bicyclo-[0.1.1]-butan-tetracarbonsäure-(2.2.4.4)-bis-brommalonsäure-(1.3)-oktaäthylester $C_{30}H_{40}O_{16}Br_2 = (C_2H_5 \cdot O_2C)_4C_4[CBr(CO_2 \cdot C_2H_5)_2]_2$(?). *B.* Aus der vorangehenden Verbindung und 1 Mol Brom in siedendem Tetrachlorkohlenstoff im Sonnenlicht (GUTHZEIT, HARTMANN, *J. pr.* [2] **81**, 372). — Zähes Öl, das bei langem Aufbewahren glasartig erstarrt. Ist nicht destillierbar. — Liefert beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig das Ausgangsmaterial zurück.

3. Oktacarbonsäuren $C_nH_{2n-30}O_{16}$.

Diphenyl-oktacarbonsäure-(2.4.5.2'.4'.5'.x.x) $C_{20}H_{10}O_{16} = (HO_2C)_4C_6H \cdot C_6H(CO_2H)_4$. *B.* Bei der Oxydation von 2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethyl-diphenyl-dicarbonsäure-(x.x) mit sodaalkalischer Permanganat-Lösung auf dem Wasserbad (LIEBERMANN, KARDOS, *B.* 46, 205). — Schaumige Masse. Ist sehr hygroskopisch. Sehr leicht löslich in Wasser mit stark saurer Reaktion. — Spaltet bei 110° CO_2 und Wasser ab. Gibt beim Schmelzen mit Resorcin ein Fluorescein. — $Ag_8C_{20}H_2O_{16}$. Ziemlich schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Calciumsalz. Leicht löslich in Wasser.

Register.

Vorbemerkungen s. Hptw. Bd. I, S. 939, 941.

A.

Acenaphthen-carbonsäure 280.
— dicarbonsäure 401.
Acenaphthoesäure 280.
Acetaldehydhydrat, Dibenzoat 79.
Acetessigsäureäthylester-bromhippurylhydrazon 146.
— chlorphenacetylhydrazon 179.
— cinnamoylhydrazon 235.
— nitrophenacetylhydrazon 184.
Aceton- s. a. Isopropyliden-.
Aceton-chlorphenacetylhydrazon 179.
— nitrohippurylhydrazon 155, 164.
Acetoxy-benzoyloxymethyl-triphenylmethan 76.
— dibromphenylpropionyl-oxyphenanthren 203.
Acetylaceton, Hippursäureester der Enolform 109.
Acetylaceton-äthylimid, Nitrobenzoat 160.
— benzimid 102.
— cinnamoylimid 233.
Acetyl-benzamid 104.
— benzamidoxim 129.
— benzhydrazid 131.
— benzoyldiimid 131.
— benzoylhydrazin 131.
— benzoylperoxyd 93.
— benzoylsemicarbazid 132.
— cinnamoylsemicarbazid 235.
— naphthol, saurer Campher-säureester 329.
— phenacetylhydroxylamin 178.
Adipinsäurebisbenzhydrazid 132.
Äthyl-amylcarbinol, Benzoat 64; saurer Phthalsäureester 353.
— apocamphersäure 340.
Äthyl-benzamid 97.
— benzamidbenzalhydrazon 135.
— benzaminoisopropylketon 103.
— benzoat 62.
— benzoesäure 207, 208.
— benzolcarbonsäure 207, 208.
Äthylbenzoyl-aminoisobuttersäure 113.
— aminoisobuttersäurenitril 113.
— aminoisobutyrylmalonsäuredimethylester 117.
— isoharnstoffmalonsäurediamid 105.
Äthylbenzyl-benzoesäure 289.
— buttersäure 222.
— campholsäureamid 265.
— malonsäurediäthylester 387.
— valeriansäure 223.
Äthyl-butylcarbinol, saurer Phthalsäureester 353.
— campholensäure 43.
— campholensäureamid 43.
— campholensäurenitril 44.
— carboxymethylbenzoylisoharnstoff 106.
— chlormalonsäurediphenyl-essigsäureanhydrid 281.
— cinnamat 228.
— cyclohexancarbonsäure 11.
— cyclohexylcyanessigsäure-äthylester 339.
— cyclopentancarbonsäure 10.
— decylcarbinol, saurer Phthalsäureester 356.
— diäthylaminopropylcarbinol, Benzoat 92.
Äthyldiphenyl-acrylsäure 302.
— essigsäure 289.
— methancarbonsäure 289.
— propionsäure 291.
Äthyldodecylcarbinol, saurer Phthalsäureester 356.
Äthylenbisphthalamidsäure 365.
Äthylenglykol-benzoat 70.
— chlorbenzoat 138.
— cinnamat 231.
— phenylacetat 174.
Äthyl-fluorencarbonsäure 301.
— heptylcarbinol, saurer Phthalsäureester 355.
— hexylcarbinol, Benzoat 64; Naphthoat 275, 277; saurer Phthalsäureester 354.
— hydrozimtsäure 216.
Äthyliden-dibenzoat 79.
— glykoldibenzoat 79.
Äthyl-isopropylcarbinol, saurer Phthalsäureester 352.
— mercaptoäthylbenzamid 99.
— nonylcarbinol, saurer Phthalsäureester 355.
— octylcarbinol, saurer Phthalsäureester 355.
— pentadecylcarbinol, saurer Phthalsäureester 357.
— phenanthrencarbonsäure 307.
Äthylphenyl-butancarbonsäureamid 222.
— buttersäure 220.
— butylencarbonsäureamid 264.
— butylendicarbonsäure, Derivate 395.
— cyanessigsäureamid 385.
— essigsäure 212, 214.
— hydrozimtsäure 291.
— malonsäure 384.
Äthylphenylmalonsäure-amidchloramid 385.
— diäthylester 384.
— diamid 384.
— dichlorid 384.
— dimethylester 384.
Äthylphenyl-valeriansäureamid 222.
— zimtsäure 302.

Äthylpropyl-benzylessigsäure 223.
— carbinol, saurer Phthalsäureester 352.
— hydrozimtsäure 223.
Äthyl-styrylisobernsteinsäure, Derivate 395.
— sulfonäthylbenzamid 99.
— tridecylcarbinol, saurer Phthalsäureester 357.
— trimethylcyclopentylbuttersäure 21.
— undecylcarbinol, saurer Phthalsäureester 356.
— xanthogensäurebenzoesäureanhydrid 171.
— zimtsäure 258, 259.
Alizarin-benzoat 85.
— dibenzoat 85.
Allo-äthylzimtsäure 259.
— benzalpropionsäureamid 252.
— bromnitrozimtsäure 249, 250.
— bromzimtsäure 241, 242.
— chlornitrozimtsäure 248.
— chlorzimtsäure 238, 239.
— cinnamalessigsäure 269.
— dibromnitrozimtsäure 251.
— dibromzimtsäure 243.
— dimethylzimtsäure 261.
— jodzimtsäure 244.
— methylzimtsäure 253, 255.
— nitrophenylzimtsäure 296.
— nitrozimtsäure 246, 247.
— nitrozimtsäuredibromid 205.
Allophenyl-crotonsäure 253.
— isocrotonsäureamid 252.
— zimtsäure 295.
— zimtsäurenitril 295.
Allo-propylzimtsäure 263.
— zimtsäure 235.
— zimtsäuredibromid 203.
Allyl-benzoat 65.
— benzylmalonsäure 394.
— campholensäure 54.
— campholensäurenitril 54.
— diphenylenessigsäure 307.
— fluorencarbonsäure 307.
— hippuramid 109.
— indenylcyanessigsäureäthylester 400.
— indenylessigsäurenitril 279.
— phthalamidsäure 364.
— trimethylcyclopentenylessigsäure 54.
Alypin 91.
Aminobenzamino-propan 117.
— valeriansäure 119.
— valeriansäureäthylester 119.
Amyl-benzamid 97.
— benzoat 64.
— stovain 92.
Anhydrochloralbenzamid 102.
Anisalbisphenylchloracetamid 180.
Anisaldehydhydrat, Dibenzoat 81.
Anisaldibenzoat 81.
Anisylbenzoat 74.
Anthracen-carbonsäure 303.
— dicarbonsäure 417.
Anthra-flavindibenzoat 85.
— flavinsäuredibenzoat 85.
— hydrochinondibenzoat 75.
— hydrochinonmethylätherbenzoat 75.
— purpurindibenzoat 86.
Apo-camphancarbonsäure 37.
— campersäure 320.
— fenchocampersäure 319.
Arsenophenylpropiolsäure 265.
Atropasäure 251.
Azido-acetylbenzoylhydrazin 131.
— äthylbenzamid 97.
— benzaldoxim, Benzoat 125.
— benzoesäure 168, 169.
— benzoesäureäthylester 169.
— benzonitril 169.
— essigsäurebenzhydrazid 131.
— hydrozimtsäure 205.
Azidophenyl-essigsäure 185, 186.
— malonsäure 379.
— malonsäurediäthylester 379.
— malonsäurediamid 379.
— propionsäure 205.
Azo-dibenzoyl 136.
— dicarbonsäurebisbenzhydrazid 133.
— dinaphthoyl 275.

B.

Benzal-acetatbenzoat 79.
— acetatnitrobenzoat 160.
— acetophenonhydrosulfid, Benzoat 170.
— benzamidrazon 135.
— benzhydrazid 130.
— benzhydrazidäthylimid 135.
— benzhydrazidimid 135.
— benzhydrazidin 135.
— bernsteinsäure 391.
— bisbenzamid 102.
— bisphenylchloracetamid 180.
— buttersäure 258.
— campholsäure 274; Dibromid 264; Hydrobromid 264.
— chlorbenzalhydrazin 135.
Benzal-chlorphenacethydrazid 179.
— cyanessigsäure 389.
— cyanessigsäureäthylester 390.
Benzaldehyd-benzoylhydrazon 130.
— chlorphenacetylhydrazon 179.
— hydrat, Acetatbenzoat 79; Dibenzoat 79.
— hydrobromid, Benzoat 80.
— hydrojodid, Benzoat 80.
— nitrohippurylhydrazon 155, 164.
Benzaldibenzoat 79.
Benzaldoxim, Benzoat 124.
Benzal-homophthalsäure 411.
— malonester 389.
— malonsäure 389.
Benzalmalonsäure-äthylesternitril 390.
— diäthylester 389.
— dichlorid 389.
— dimethylester 389.
— nitril 389.
Benzal-nitrophenylessigsäurehydrazid 184.
— propionsäure 252, 255.
Benz-amid 96.
— amidbenzalhydrazon 135.
— amidin 123.
— amidoximacetat 129.
Benzamino-acetal 103.
— acetaldehyddiäthylacetal 103.
— aceton 103.
— äthansulfonsäure 117.
— äthylalkohol 99.
— allylessigsäureäthylester 114.
— benzoldiazocyanid 102.
— butylessigsäureäthylester 114.
— butylisobutyläther 99.
— capronsäure 114.
— diäthylsulfid 99.
— diäthylsulfon 99.
— dihydrosorbinsäure 114.
— dimethylbuttersäureäthylester 114.
— essigsäure 107.
— glykolsäure 116.
— glykolsäureamid 116.
— glykolsäuremethylester 116.
— guanidinocapronsäure 120.
— guanidinovaleriansäure 119.
— isobuttersäure 112.
Benzaminoisobuttersäurechlorid 112.
— hydrazid 112.
— nitril 112.

Benzamino-isobutyrylacetonitril 116.
— isobutyrylcyanessigsäureäthylester 117.
— isopropylalkohol 99.
— malonsäure 115.
Benzaminomethyl- s. a. Hippenyl-.
Benzaminomethyl-benzoylharnstoff 105.
— carbamidsäureäthylester 100.
— carbamidsäuremethylester 100.
— isocyanat 101.
Benzamino-naphthalindiazocyanid 103.
— oxyphenyläthylcarbamidsäureäthylester 104.
— penten 98.
— pentencarbonsäure 114.
— propionsäure 111, 112.
— propylalkohol 99.
— thioacetamid 111.
— trimethylenglykol 99.
— valeriansäure 113.
— valeriansäureäthylester 113.
— valeriansäureamid 113.
Benzazidbenzalhydrazon 136.
Benzbromamid 120.
Benzchloramid 120.
Benzenyl-amidin 123.
— chloridoxim 129.
— oxyamidoxim 129.
Benz-hydrazid 129.
— hydroxamsäure 128.
— hydroxamsäurebenzoat 128.
— hydroximsäure 128.
— hydroximsäurechlorid 129.
Benzhydryl-benzoat 70.
— benzoesäure 309.
— essigsäure 286.
— malonsäure 405.
— naphthalincarbonsäure 313.
— naphthoesäure 313.
Benziloximhydrazon, Benzoat 131.
Benziminoäthyläther 120.
Benziminodiessigsäure-amid 111.
— amidcarbaminylmethylamid 111.
— diamid 111.
— dinitril 111.
Benzimino-isothiobenzamid 171.
— methyläther 120.
— sulfid 171.
Benzoate 59.
Benzochinonbenzoylimidcyanhydrazon 102.
Benzocotoin, Benzoat 85.
Benzoesäure 54; additionelle Verbindungen und Salze 59; funktionelle Derivate 61—136; Substitutionsprodukte 136—169; Schwefelanaloga 169—171.
Benzoesäure-äthylester 62
— allylester 65.
— allylnaphthylester 70.
— amid 96.
— aminoäthylester 90.
— aminoisopropylester 91.
— aminopropylester 91.
— amylester 64.
— anhydrid 88.
— benzhydrylester 70.
— benzylester 68.
Benzoesäurebrom-allylphenylester 69.
— amylester 64.
— benzylester 80.
— butylester 63.
— dibrompropylphenylester 69.
— dimethylphenylester 68, 69.
— heptylester 64.
Benzoesäurebromid 95.
Benzoesäurebrom-methoxyacetoxybenzylester 84.
— methylphenylester 67, 68.
— nitromethoxybenzylester 81.
— propylester 63.
Benzoesäure-butylester 63, 64.
— cerylester 65.
Benzoesäurechlor-acetaminoäthylester 90.
— acetaminomethylester 79.
— äthylester 79.
— bromdimethoxybenzylester 84.
— dijodphenylester 67.
— dimethylphenylester 69.
Benzoesäurechlorid 94.
Benzoesäurechlor-jodjodosophenylester 67.
— jodosophenylester 66.
— jodphenylester 66.
— methylphenylester 67, 68.
Benzoesäure-cyclohexylester 65.
— diäthylaminoamylester 91.
— diäthylaminopropylester 91.
Benzoesäuredibrom-benzylester 80.
— dimethylphenylester 68.
— jodosophenylester 67.
— jodphenylester 67.
— methylphenylester 67.
— phenylester 66.
Benzoesäuredichlor-jodosophenylester 66.
— jodphenylester 66.
Benzoesäure-dichlormethylphenylester 67.
— dichlorphenylester 66.
— dijodjodosophenylester 67.
— dijodphenylester 67.
— dimethoxybenzylester 77.
Benzoesäuredimethylaminoäthylester 90.
— methylpropylester 91.
— propylester 91.
Benzoesäure-dinitrophenylester 67.
— dinitropropylphenylester 69.
— fluorenylester 70.
— fluorid 94.
— hexachlorid 6.
— hydrazid 129.
— isoamylester 64.
— isobutylester 64.
— isopropylcyclohexylester 65.
— isopropylester 63.
— jodbenzylester 80.
— jodheptylester 64.
— jodid 95.
— jodjodosophenylester 67.
— jodpropylester 63.
— melissylester 65.
— menthylester 65, 66.
Benzoesäuremethoxy-äthoxybenzylester 77.
— benzoyloxybenzylester 77.
— benzylester 74.
— phenacylester 84.
Benzoesäuremethyl-chloracetylphenylester 82.
— ester 61.
— isopropylphenylester 69.
— naphthylester 70.
Benzoesäure-myricylester 65.
— naphthylester 70.
— nitril 121.
— nitrobenzylester 68.
— nitrodimethylphenylester 69.
— nitrovinylphenylester 69.
— oxyamidoxim 129.
— pentabromphenylester 66.
— pentachlorphenylester 66.
— phenoxydiäthylaminoisopropylester 93.
— phenylester 66.
— phenylpropylester 69.
— propylester 63.
Benzoesäuretetrachlor-bromphenylester 66.
— jodphenylester 67.
— methylphenylester 68.
Benzoesäure-tolylester 67, 68.
— tribromdimethylphenylester 69.
— tribrommethylphenylester 68.

Benzoesäuretrichlor-brom-phenylester 66.
— jodosophenylester 67.
— jodphenylester 67.
— methylphenylester 67.
Benzoesäure-trimethylcyclo-hexylester 65.
— vinylester 65.
Benzol-carbithiosäure 171.
— dicarbonsäure 349, 371, 373.
— hexacarbonsäure 443.
— pentacarbonsäure 441.
— tetracarbonsäure 435.
— tricarbonsäure 428, 430.
Benzo-nitril 121.
— persäure 93.
— phenanthrencarbonsäure 311.
— phenonnitrohippurylhydr-azon 155.
— phosphid 136.
Benzoxyamidoxim 129.
Benzoyl-acetamid 104.
— alanin 111, 112.
— alaninäthylester 112.
— alaninamid 112.
Benzoylalanyl-alanin 112.
— aminoisobuttersäure 112.
— aminoisobuttersäureamid 112.
— chlorid 112.
— glycin 112.
Benzoylamino- s. Benzamino-.
Benzoyl-anhydrodichloral-harnstoff 79.
— arginin 119.
— asparagin 116.
— asparaginsäure 115.
Benzoylasparaginsäure-amid 116.
— dimethylester 115.
— methylester 115.
— methylesteramid 116.
— methylesterchlorid 115.
Benzoyl-benzamidin 123.
— benzimidchlorid 121.
— bromid 95.
Benzoylcarbamidsäure-äthyl-ester 104.
— chlorbromisopropylester 105.
— chlorbrompropylester 105.
— dibromisopropylester 105.
— dibrompropylester 105.
— dichlorisopropylester 105.
— dichlorpropylester 105.
Benzoyl-carbohydrazid 132.
— chlorid 94.
— cholin 90.
— cinnamoylhydrazin 235.
— cyanamid 105.
— diacetonamin 92, 103.
— diäthylacetamid 104.
Benzoyl-dithiocarbamidsäure-äthylester 106.
— dithiocarbazinsäure 133.
Benzoyldithiocarbazinsäure-äthylester 133.
— benzylester 133.
— methylester 133.
— nitrobenzylester 133.
Benzoyl-fluorid 94.
— glucose 86.
— glycin 107.
— glycylaminopropionsäure 110.
— glycylglycinäthylester 110.
— glycylglycinazid 110.
— glykolsäure 88.
Benzoylglykolsäure-amid 88.
— nitril 88.
— ureid 88.
Benzoyl-guanidin 106.
— harnstoff 105.
— hydantoinsäure 105.
— hydrazin 129.
Benzoylhydrazincarbonsäure-äthylester 132.
— amid 132.
— hydrazid 132.
Benzoylhydrazin-dithiocarb-azinsäurenitrobenzylester 133.
— dithiocarbonsäure 133.
Benzoylhydrazindithiocarbon-säure-äthylester 133.
— benzylester 133.
— methylester 133.
Benzoyl-hydroxylamin 128.
— hydrozimtsäureamid 199.
— isocyanat 106.
— isothiocyanat 107.
— isovaleriansäureamid 104.
— jodid 95.
— mercaptoanthrachinon 170, 171.
— mercaptophenanthren 170.
— milchsäure 89.
— milchsäureäthylester 89.
— milchsäurenitril 89.
— naphthol, Benzoat 83; saurer Camphersäureester 329.
— nitrit 94.
— nitrobenzoylhydrazin 164.
— ornithin 119.
Benzoyloxy-acetophenon 81.
— äthylamin 90.
— äthylanthrachinonylsulfid 70, 71.
Benzoyloxyäthylcarbamid-säure-äthylester 127.
— benzylester 128.
— isoamylester 128.
— isobutylester 127.
— propylester 127.
Benzoyloxy-äthylurethan 127.
— aminomethylamylen 92.
Benzoyloxy-anthrachinon 84.
— benzalacetophenon 82.
— benzaldehyd 81.
— benzaldehydsemicarbazon 81.
— benzofluorenon 83.
— benzophenanthrenchinon 85.
Benzoyloxybenzoyl-cyclo-hexen 82.
— mercaptobenzol 170.
— mercaptotoluol 170.
— naphthalin 83.
Benzoyloxy-benzylalkohol 73.
— buttersäureamid 89.
— buttersäurenitril 89.
— butylbenzamid 99.
— caprylsäureamid 90.
— caprylsäurenitril 90.
Benzoyloxycarbamidsäure-äthylester 126.
— benzylester 127.
— isoamylester 127.
— isobutylester 127.
— methylester 126.
— propylester 127.
Benzoyloxy-chlornitrobenzyl-acetophenon 82.
— chrysenchinon 85.
— cyclohexanon 80.
— diäthylessigsäureamid 89.
— diäthylessigsäurenitril 89.
— dibenzyl 70.
Benzoyloxydimethylamino-isobuttersäure-äthylester 93.
— propylester 93.
Benzoyloxy-dimethylcyclo-hexanon 81.
— dimethylhydrindon 82.
— diphenylcyclopentenon 83.
— essigsäure 88.
Benzoyloxyessigsäure-amid 88.
— nitril 88.
— ureid 88.
Benzoyloxy-fluoren 70.
— hexylen 65.
— isoamylcarbamidsäure-äthylester 128.
— isoamylurethan 128.
— isobuttersäureamid 89.
— isobuttersäurenitril 89.
— isobutylessigsäurenitril 89.
— isocapronsäurenitril 89.
— isovaleriansäureamid 89.
— isovaleriansäurenitril 89.
Benzoyloxymethyl-aceto-phenon 82.
— campher 81.
— dihydrocarvon 81.
Benzoyloxymethylen-chlor-essigsäureäthylester 90.
— desoxybenzoin 83.

Benzoyloxymethylen-glutaconsäurediäthylester 90.
— hydrindon 82.
Benzoyloxymethyl-hydrindon 82.
— phenylpropylen 69.
— propiophenon 82.
— triphenylcarbinol 76.
— valeriansäureamid 89.
— valeriansäurenitril 89.
Benzoyloxyoxo-diphenylpropylen 82, 83.
— phenylinden 83.
— tolylinden 83.
Benzoyloxy-perylen 70.
— phenylindenon 83.
— propionsäure 89.
— propionsäureäthylester 89.
— propionsäurenitril 89.
— propiophenon 82.
— propylamin 91.
— tetramethylbicyclopentanon 81.
— tolylindenon 83.
— trimethylamylen 65.
— triphenylchlormethan 70.
— urethan 126.
Benzoyl-peroxyd 93.
— phenacetamid 175.
— phenacetylhydroxylamin 178.
Benzoylpseudoäthyl-hydantoinsäure 106.
— hydantoinsäureäthylester 107.
— thiohydantoinsäure 107.
— thiohydantoinsäureäthylester 107.
— ureidomalonamid 105.
Benzoyl-pseudomethylhydantoinsäureäthylester 106.
— salicylaldehyd 81.
— schwefelsäure 94.
— semicarbazid 132.
— semicarbazidessigsäureäthylester 134.
— succinhydrazidsäure 132.
— taurin 117.
Benzoylthiocarbamidsäureäthylester 106.
— methylester 106.
Benzoylthio-carbimid 107.
— harnstoff 106.
— harnstoffmalonsäurediäthylester 106.
— hydantoinsäure 106.
— hydantoinsäureäthylester 106.
— sulfit 94.
— ureidomalonsäurediäthylester 106.
Benzoyltoluylsäureamid 188, 194.
Benzoyl-trimethylendiamin 117.
— urethan 104.
— wasserstoffperoxyd 93.
Benzyl-anthracencarbonsäure 313.
— benzalbuttersäure 302.
— benzoat 68.
— benzoesäure 283, 284.
— bernsteinsäure 384.
— bisäthylphenylessigsäure 310.
— brommalonsäure 382.
— buttersäure 216.
— campholensäure 273.
— campholensäureamid 273.
— campholensäurenitril 273.
— campholsäure 264.
— carboxyglutaconsäuretriäthylester 432.
— chloridcarbonsäure 195.
— cinnamat 231.
— crotonsäure 258.
— cyanessigsäure 382.
— cyanessigsäurechlorid 382.
— cyanid 176.
— cyclopropancarbonsäure 261.
— dicarboxyglutaconsäuretetraäthylester 436.
— diphenylenessigsäure 312.
— essigsäure 196.
— fluorencarbonsäure 312.
— glutaconsäure 392.
— hexancarbonsäure 223.
— homophthalsäure 405.
Benzyliden- s. a. Benzal-.
Benzylidenmalonsäure 389.
Benzylmalonsäure 381.
Benzylmalonsäure-bisbenzalhydrazid 382.
— bisnitrobenzylester 381.
— chloridnitril 382.
— diäthylester 381.
— diazid 382.
— dichlorid 382.
— dihydrazid 382.
— nitril 382.
Benzyl-malonylchlorid 382.
— methylglutaconsäure 394.
— pentancarbonsäure 222.
— phenäthylessigsäure 290.
— phenäthylmalonsäure 409.
— propionsäure, Derivate 212.
— vinylessigsäure 258.
— zimtsäure 298, 299.
Bernsteinöl, saurer Phthalsäureester des Alkohols $C_{10}H_{18}O$ aus — 360.
Bernsteinsäure-amidbenzhydrazid 132.
— benzhydrazid 132.
Bicyclobutandicarbonsäurediessigsäure 434.
— dimalonsäurehexaäthylester 442.
— dimalonsäuretetraäthylester 442.
Bicyclobutantetracarbonsäure-bisbrommalonsäureoktaäthylester 445.
— bisdibromessigsäurehexaäthylester 443.
— bisdichloressigsäurehexaäthylester 443.
— diessigsäurehexaäthylester 443.
— diessigsäuretetraäthylester 443.
— dimalonsäurehexaäthylester 445.
— dimalonsäureoktaäthylester 445.
Bindon, Benzoat der Enolform 85.
Bis- s. a. Di-.
Bisaminobenzalhydrazin 135.
Bisbenzamino-butan 118.
— dibenzoylguanidin 133.
— dodecan 119.
— essigsäure 116.
— essigsäureäthylester 116.
— essigsäuremethylester 116.
— guanidin 133.
— methan 100.
— methylharnstoff 100.
— nonan 119.
— octan 119.
— propan 118.
— propylen 119.
— undecan 119.
— valeriansäure 119.
Bisbenzoylglycylcystin 110.
Bisbenzoylmercaptovinylphenylketon 170.
— tolylketon 170.
Bisbenzoyloxy-methylphenylsulfon 73.
— methylphenylsulfoxyd 73.
— naphthylsulfoxyd 75.
— phenanthrylsulfid 76.
— triphenylmethylperoxyd 76.
Bisbornylencarboylhydrazin 52.
Bisbrombenzaminomethylharnstoff 145.
Bisbrombenzoyl-oxymethylphenyldisulfid 73.
— oxypyranthren 144.
— weinsäuredimethylester 142, 143, 145.
Bisbrom-hippenylharnstoff 145.
— hippurylhydrazin 146.

Bisbrom-oxymethylphenyl-disulfid, Dibenzoat 73.
— phenylessigsäure 283.
— phenylmaleinsäuredinitril 411.
Biscarbäthoxyaminohippurylaminoäthyldisulfid 110.
Biscarbaminylbenzylessigsäure 433.
Biscarboxy-benzaminoadipinsäure 365.
— benzaminobutandicarbonsäure 365.
— benzoyläthylendiamin 365.
— benzylessigsäure 433.
— fluorenyläthan 424.
— methylendihydrophenanthren 419.
Biscarboxyphenyl-äthan 405.
— hexan 410.
— isobuttersäure 433.
— octan 411
— propancarbonsäure 433.
Bischlorbenzalhydrazin 135.
Bischlorbenzoyl-diimid 141.
— hydrazin 140.
— oxyphenylsulfid 72.
— oxyphenylsulfoxyd 72.
— oxyphenyltrisulfid 72.
— weinsäuredimethylester 138, 139, 140.
Bischlor-bromdiphenyläthylidenhydrazin 283.
— bromdiphenylenäthylidenhydrazin 294.
— diphenyläthylidenhydrazin 282.
— diphenylenäthylidenhydrazin 293.
— oxyphenylsulfid, Dibenzoat 72.
— oxyphenylsulfoxyd, Dibenzoat 72.
— oxyphenyltrisulfid, Dibenzoat 72.
— phenacetylhydrazin 179.
Biscyanbenzyl-acetonitril 433.
— cyanessigsäure 438.
— cyanessigsäureäthylester 438.
— malonsäurediäthylester 438.
Bis-cyanstyrylbenzol 422.
— cyclopentadiencarbonsäure 394.
— diäthylacetylbenzoylhydrazin 131.
— dibromdicarboxyäthyldiphenylcyclobutan 439.
— dichlordiphenyläthylidenhydrazin 283.
Bis-dichlordiphenylenäthylidenhydrazin 293.
— dimethylaminomethyläthylcarbinol, Benzoat 91.
Bisdiphenylacetyl-hydrazin 282.
— oxalsäuredihydrazid 282.
Bisdiphenylen-acetylhydrazin 293.
— adipinsäure 424.
— bernsteinsäure, Derivate 424.
Bis-hippurylaminomethylharnstoff 109.
— iminobenzylhydrazin 135.
— jodbenzoylweinsäuredimethylester 148, 149.
Bismethylbenzyl-benzoldicarbonsäure 421.
— isophthalsäure 421.
Bismethylisopropylbenzoylhydrazin 218, 219.
Bisnitrobenzalphenylendiessigsäure 422.
Bisnitrobenzoyl-carbamidsäureäthylester 163.
— harnstoff 152.
— peroxyd 154.
— urethan 163.
Bisnitrobenzyl-essigsäure 288.
— malonsäurediäthylester 408.
— malonsäuremethylesternitril 408.
Bisnitro-cyanstyrylbenzol 422.
— hippenylharnstoff 155.
— hippurylhydrazin 156.
— phenacetylhydrazin 184.
— phenacetylornithin 183.
— phenylcyanisobuttersäuremethylester 408.
Bisoxymethylphenyl-sulfon, Dibenzoat 73.
— sulfoxyd, Dibenzoat 73.
Bisoxy-naphthylsulfoxyd, Dibenzoat 75.
— phenanthrylsulfid, Dibenzoat 76.
Bisphenacetyl-harnstoff 175.
— ornithin 176.
Bisphenylchloracetylamino-cymol 180.
— toluol 180.
Bistrichlorbenzaminoäthyläther 102.
Borneol, saurer Phthalsäureester 360.
Bornylen-carbonsäure 50, 52.
— carbonsäureäthylester 51.
— carbonsäureamid 51.
Bornylencarbonsäure-anhydrid 51.
— chlorid 51.
— hydrazid 52.
— hydroxylamid 50, 51, 52.
— methylester 50, 51.
Bornylenhydroxamsäure 50, 51, 52.
Bromapocamphan-amidoxim 38.
— carbonsäure 38.
— hydroximsäurebromid 38.
Brom-apocampholsäure 14.
— benzalbrombenzhydrazid 146.
Brombenzaldehyd-brombenzoylhydrazon 146.
— hydrobromid, Benzoat 80.
Brom-benzamid 120.
— benzamidin 143.
Brombenzamino-essigsäureäthylester 145.
— essigsäurehydrazid 145.
— methylcarbamidsäureäthylester 145.
— methylcarbamidsäuremethylester 145.
— methylisocyanat 145.
Brombenzaminomethylureidobernsteinsäurediäthylester 145.
— diazid 145.
— dihydrazid 145.
Brom-benzhydrazid 146.
— benziminoäthyläther 143.
— benzoesäure 142, 143.
Brombenzoesäure-äthylester 142, 143, 144.
— anhydrid 142, 143, 145.
— methylester 143.
— nitrobenzylester 143, 144.
— phenacylester 144.
Brombenzonitril 143, 146.
Brombenzoyl-chlorid 142, 143, 145.
— glucose 144.
— hydrazin 146.
— isovaleriansäureamid 104.
Brombenzoyloxy-acetophenon 144.
— benzoylmercaptotoluol 170.
— methylpropiophenon 82.
— tetramethylbicyclopentanon 81.
Brom-benzylcyanid 181, 182.
— benzylmalonsäure 382.
— brenzcatechinmethylätherbenzoat 72.
— brommethylcyclohexylessigsäure 12.
— camphensäure 324.
— camphersäure 332.

Brom-carboxyphenylnaphthalincarbonsäure 419.
— cyanxylol 208.
— cyclopentancarbonsäure-isobuttersäure 324.
— cyclopentylessigsäure 6.
— dihydrocampholensäure-äthylester 18.
— dimethoxybenzaldehyd-hydrochlorid, Benzoat 84.
— dimethylbicycloheptancarbonsäure 38, 39.
Bromdimethylbicycloheptancarbonsäure-amidoxim 38.
— bromidoxim 38.
— methylester 38.
Bromdimethyl-cyclobutencarbonsäureäthylester 23.
— cycloheptancarbonsäure 15.
— hydrozimtsäure 217.
— hydrozimtsäureäthylester 217.
Bromdiphenylbutadiendicarbonsäure-äthylester 418.
— diäthylester 418.
Bromdiphenylenessigsäure-äthylester 294.
— amid 294.
— bromid 294.
— methylester 293.
Bromdiphenyl-essigsäure 283.
— methancarbonsäure 283, 284.
— muconsäureäthylester 418.
— muconsäurediäthylester 418.
Bromfluorencarbonsäure-äthylester 294.
— amid 294.
— bromid 294.
— methylester 293.
Bromguajacol, Benzoat 72.
Bromhippenyl-carbamidsäureäthylester 145.
— carbamidsäuremethylester 145.
— isocyanat 145.
Bromhippursäure-äthylester 145.
— azid 146.
— benzalhydrazid 146.
— benzoylhydrazid 146.
— hydrazid 145; Acetessigesterverb. 146.
— isopropylidenhydrazid 146.
Brom-hydratropasäure 207.
— hydrozimtsäure 200, 201.
— isocamphenilansäure 39.
— isocamphersäure 334.
Brom-isofenchocamphersäure 337, 339.
— isovalerylbenzamid 104.
— isovalerylzimtsäureamid 234.
— joddinitrophenylmalonsäurediäthylester 379.
Brommethyl-benzoesäure 188, 191, 195.
— benzonitril 195.
Brommethylcyclohexanbromessigsäure 12.
— carbonsäure 8, 9, 10.
— essigsäure 12.
Brommethyl-cyclohexylbromessigsäure 12.
— cyclohexylessigsäure 12.
— cyclohexylidenessigsäure 31.
Brommethylcyclopentancarbonsäureäthylester 7.
— isobuttersäurenitril 16.
Brommethyl-cyclopentylisobuttersäurenitril 16.
— hydrozimtsäure 213.
— phenylessigsäurenitril 208.
Bromnitro-benzamid 165.
— benzoesäure 165, 166.
— benzonitril 165.
— benzoylchlorid 165.
— bromphenylacetamid 185.
— dibenzoyloxypropan 71.
— methylbenzonitril 196.
— phenylacrylsäure 248, 249, 250.
— phenylpropandicarbonsäuredimethylester 385.
— trimethylenglykol, Dibenzoat 71.
— zimtsäure 248, 249, 250.
Bromphenanthrencarbonsäure 305.
Bromphenyl-acetonitril 182; s. a. Brombenzylcyanid.
— acrylsäure 240, 241.
— brombenzyldicyanheptadiendicarbonsäurediäthylester 439.
— bromnitroacetamid 185.
— butandicarbonsäure 386.
— butylencarbonsäure 258.
— butylendicarbonsäuredimethylester 393.
— butylmalonsäure 387.
— capronsäure 220.
— crotonsäure 253.
— essigsäure 181.
— homocampholsäure 264.
— isobernsteinsäure 382.
— isobuttersäure 212.
— isobuttersäureäthylester 213.
— isonitroacetonitril 185.
— malonsäure 378.
Bromphenyl-malonsäurediäthylester 378.
— nitroacetamid 184.
— nitroacetonitril 185.
— pentandicarbonsäure 387.
— propionsäure 201, 207.
— propylmalonsäure 386.
— valeriansäure 215.
Brom-resorcinbenzoat 72.
— styrylisobernsteinsäuredimethylester 393.
— tetrahydronaphthoesäureäthylester 262.
— tetramethylbicyclopentanolon, Benzoat 81.
— toluylsäure 188, 191, 195.
— tolylpropionsäure 213.
Bromtrimethylcyclopentancarbonsäure 13, 14.
— dicarbonsäure 337, 339; s. a. Bromcamphersäure, Bromisocamphersäure.
Brom-trimethylcyclopentylessigsäureäthylester 18.
— zimtsäure 240, 241, 242.
Butyl-benzamid 97.
— benzoat 63, 64.
— cinnamalessigsäuremethylester 273.
— phenylbutadiencarbonsäuremethylester 273.
— styrylacrylsäuremethylester 273.
Butyrylphenacetylhydroxylamin 178.

C.

Camphancarbonsäure 41, 42.
Camphenansäure 40.
Camphen-camphersäure 322, 323.
— carbonsäure 49, 50.
— essigsäure 53.
— glykolchlorhydrin, Nitrobenzoat 159.
Camphenilanol, Nitrobenzoat 159; saurer Phthalsäureester 360.
Camphenilansäure 39.
Camphenilol, Benzoat 66.
Camphenilylessigsäure 40.
Camphensäure 322, 323.
Camphenyliden-essigsäure 49.
— propionsäure 53.
Campher-äthylamidsäure 329.
— äthylestersäure 327.
— allylamidsäure 330.
— amidsäure 329.
— amidsäuremethylester 330.
— amylamidsäure 330.
— benzoylhydrazon 130.
— butylamidsäure 330.

Campherchinon-benzoylhydrazon 130.
— oximbenzoylhydrazon 130.
— oximnitrimin, Benzoat 125.
Campher-hexylamidsäure 330.
— methylamidsäure 329.
— methylestersäure 326.
— nitrilsäure 330.
Camphernitrilsäure-amid 331.
— anhydrid 330.
— chlorid 331.
— hydrazid 331.
Campher-nitrobenzoylhydrazon 164.
— propylamidsäure 329.
— propylestersäure 327.
— säure 324, 332.
Camphersäure-acetylnaphthylester 329.
— acetylvinylphenylester 329.
— äthylamid 329.
— äthylester 327.
— allylamid 330.
— amid 329.
— amidnitril 331.
— amylamid 330.
— benzoylnaphthylester 329.
— benzoylvinylphenylester 329.
— bisnitrobenzylester 328.
— butylamid 330.
— butylester 327.
— cetylester 328.
— chlorid 329.
— chloridnitril 331.
— diäthylester 327.
— diamid 330.
— dichlorid 329.
— didesylester 329.
— dimethylester 327.
— dinitril 331.
— dipropylester 327.
— hexylamid 330.
— menthylester 328.
— methylamid 329.
— methylester 326.
— methylesteramid 330.
— methylestermenthylester 328.
— myricylester 328.
— naphthylester 329.
— nitril 330.
— phenylester 328.
— propylamid 329.
— propylester 327.
— tolylester 328.
Campherylcarbinol, Benzoat 81.
Camphodinitril 331.
Campholansäure 18.
Campholen-hydroxamsäure 37.
— säure 37.
Campholensäure-amid 37.
— nitril 37.
Campholsäure 19.
Campholyt-säure 33.
— säurehydrojodid 14.
— säurenitril 33.
Camphonensäure 32.
Camphopyrsäure 320.
Camphorate 325.
Camphorylchlorid 329.
Camphosäure 427.
Carbäthoxy-cyclopentylidencyanessigsäureäthylester 427.
— hippurylmethylendiamin 109.
— methylbenzylcyanglutarsäurediäthylester 436.
— methylcarbamidsäureäthylesterbenzoylimid 107.
— methylcarbamidsäuremethylesterbenzoylimid 106.
— methylthiocarbamidsäureäthylesterbenzoylimid 107.
— oxybenzoylmercaptobenzol 170.
Carbhydroxamsäure-äthylester, Benzoat 126; Dibenzoat 129.
— benzylester, Benzoat 127.
— isoamylester, Benzoat 127; Dibenzoat 129.
— isobutylester, Benzoat 127.
— methylester, Benzoat 126.
— propylester, Benzoat 127; Dibenzoat 129.
Carbomethoxybenzaminoisobuttersäure 365.
Carbonsäuren s. Monocarbonsäuren, Dicarbonsäuren usw.
Carboxy-äthylidenphthalamidsäure 364.
— apocamphersäure 427.
— benzaminoacetessigsäureäthylester 365.
— benzaminoisobutyrylessigsäureamid 365.
— benzylfluoren 312.
— benzylhydrinden 302.
Carboxymethyl-benzoylharnstoff 105.
— benzoylthioharnstoff 106.
— carbamidsäureäthylesterbenzoylimid 106.
— hippurylaminomethylharnstoff 110.
— thiocarbamidsäureäthylesterbenzoylimid 107.
Carboxyphenyl-acrylsäure 390, 391.
— buttersäure 385.
Carboxyphenyl-essigsäure 379.
— methylnaphthylmethan 308.
— naphthalincarbonsäure 419.
— naphthoesäure 419.
— propionsäure 382.
Carnaubawachs, Benzoat des Alkohols $C_{30}H_{62}O$ aus — 65; Phthalsäurester des Alkohols $C_{30}H_{62}O$ aus — 357.
Caronsäure 316.
Carveol, saurer Phthalsäureester 360.
Carvomenthol, Benzoat 65; saurer Phthalsäureester 357, 358.
Carvonhydrat, Benzoat des Oxims 125.
Carvoxim, Benzoat 124; Dibromid des Benzoats 124; Cinnamat 234; Diphenylessigsäureester 282; Hydrozimtsäureester 199; Methylzimtsäureester 254, 256; Phenylbuttersäureester 212; Phenylessigsäureester 177; Phenylhydrozimtsäureester 285, 286; Phenylisobuttersäureester 212; Phenylzimtsäureester 295, 298; Phthalate 366.
Caryophyllen, Carbonsäuren $C_8H_{14}O_2$ aus — 10; Carbonsäure $C_9H_{16}O_2$ aus — 14.
Caryophyllensäure 321.
Cedrendicarbonsäure 348.
Cerylbenzoat 65.
Chaulmoograsäure 45.
Chlor-acetaminomethylbenzoat 79.
— äthylbenzoat 79.
— äthylmalonsäurediphenylessigsäureanhydrid 281.
Chloralbenzamid 101; Acetylverbindung 102; Äthyläther 102; Benzoylverbindung 102; Methyläther 101.
Chloralhydratdibenzoat 79.
Chlor-alizarindibenzoat 85.
— amylbenzamid 98.
— anthracencarbonsäure 304.
— atropasäure 252.
— benzalbisbenzamid 120.
— benzalchlorbenzhydrazid 139.
— benzaldehydchlorbenzoylhydrazon 139.
— benzamid 120.
— benzaminoisopropylalkohol 99.

Chlor-benzhydrazid 139.
— benzoesäure 138, 139, 140.
Chlorbenzoesäure-äthylester 138, 139, 140.
— anhydrid 138, 139, 140.
— menthylester 139.
— nitrobenzylester 138, 140.
— oxyäthylester 138.
Chlorbenzonitril 140.
Chlorbenzoyl-chlorid 139, 140.
— harnstoff 105.
— hydrazin 139.
Chlorbenzoyloxy-acrylsäure-äthylester 90.
— isobuttersäurepropylester 89.
— methylacetophenon 82.
— methylenessigsäureäthylester 90.
— triphenylmethan 70.
Chlorbrenzcatechin-dibenzoat 71.
— methylätherbenzoat 71.
Chlorbrom-benzoesäure-menthylester 146.
— benzoyloxyphenanthren 70.
— chlormethylcyclohexylessigsäure 12.
— hydrozimtsäure 202.
— phenylessigsäure 182.
— phenylpropionsäure 202.
Chlorcamphancarbonsäure-amid 42.
— chlorid 42.
— methylester 41.
Chlorcamphernitrilsäure 332.
Chlorcamphersäure-diäthylester 331.
— dichlorid 331.
— dimethylester 331.
— diphenylester 331, 332.
— methylester 331.
— nitril 332.
Chlor-dibenzoyloxyanthrachinon 85.
— dibromhydrozimtsäure 203.
Chlordimethyl-benzamid 209.
— benzonitril 209.
— bicycloheptancarbonsäuremethylester 38.
— hydrozimtsäure 216.
Chlordinitro-benzoesäure-methylester 167.
— diphensäure 401.
— phenylessigsäure 185.
— phenylmalonsäurediäthylester 378.
— zimtsäuremethylester 251.
Chlor-diphensäure 401.
— diphenylenessigsäure 293.
Chlordiphenylenessigsäure-äthylester 293.
— amid 293.
Chlordiphenylenessigsäure-chlorid 293.
— methylester 293.
Chlor-diphenylessigsäure s. Diphenylchloressigsäure.
— diphenylmethancarbonsäure 282.
— dodecylbenzamid 98.
— fluorencarbonsäure 293.
— guajacol, Benzoat 71.
— heptylbenzamid 98.
— hydratropasäure 207.
Chlorhydropinencarbonsäure-amid 42.
— chlorid 42.
— methylester 41.
Chlor-hydrozimtsäure 199, 200.
— isophthalsäure 372.
— jodhydrozimtsäure 204.
— jodphenylpropionsäure 204.
— methoxybenzoyloxyacetophenon 84.
Chlormethyl-benzoesäure 195.
— benzonitril 195.
— cyclohexanchlorbromessigsäure 12.
— cyclohexylchlorbromessigsäure 12.
— cyclopentanisobuttersäure-nitril 16.
— cyclopentylisobuttersäure-nitril 16.
Chlormethylendibenzoat 88.
Chlormethyl-isopropylcyclopentancarbonsäuremethylester 18.
— zimtsäure 254.
— zimtsäureäthylester 255.
Chlor-naphthalindicarbonsäure 400.
— naphthalsäure 400.
— naphthoesäure 276.
— naphthoesäuremethylester 278.
— naphthylacrylsäure 280.
Chlornitro-benzamid 165.
— benzoesäure 165.
— benzoesäurementhylester 165.
— benzylbenzoylcarbinol, Benzoat 82.
— cyanstilben 296, 297.
— methylcyanstilben 300.
— methylstilbencarbonsäure-nitril 300.
— phenylacrylsäure 248.
Chlornitrosobenzoesäure 150.
Chlornitrostilben-carbonsäure 297.
— carbonsäureäthylester 297.
— carbonsäurenitril 296, 297.
Chlornitro-zimtsäure 248.
— zimtsäureäthylester 248.
Chlor-nitrozimtsäuremethylester 248.
— nonylbenzamid 98.
— octylbenzamid 98.
— oximinoacetamid, Benzoat 126.
— oxooximinomethylhydrindon, Benzoat 125.
— oxypropylbenzamid 99.
— pentanol, Benzoat 64.
— phenacetaminoessigsäure 178.
— phenacetursäure 178.
— phenanthrencarbonsäure 305; Derivate 305.
Chlorphenyl-acrylsäure 237, 238, 239, 252.
— buttersäure 212.
— buttersäureäthylester 212.
— buttersäurechlorid 212.
— butylencarbonsäureäthylester 258.
— chloressigsäurechlorid 181.
— essigsäure 178, 179, 180.
Chlorphenylessigsäure-äthylester 178, 179, 180.
— azid 179.
— chlorid 178, 180.
— hydrazid 179.
— methylester 180.
Chlor-phenylpropionsäure 199, 200, 206, 207.
— phenyltolylessigsäurechlorid 287.
— phthalsäure 366.
— propylbenzoesäure 213.
— propylbenzonitril 213.
— propylenglykolcinnamat 231.
— tolunitril 195.
— toluylsäure 195.
— tolylacrylsäure 257.
— triphenylmethancarbonsäurechlorid 309.
— undecylbenzamid 98.
— zimtsäure 237, 238, 239.
Chrysen-carbonsäure 311.
— säure 308.
Chrysodiphensäure 419.
Chrysophansäure-anthranol, Tribenzoat 77.
— dibenzoat 85.
Cinnamal-acethydroxamsäure 269.
— acetonitril 269.
— benzylcyanid 306.
— benzylcyanid, dimeres 425.
— benzylcyaniddibromid 301.
— cyanessigsäure 396.
Cinnamalcyanessigsäure-äthylester 397.
— isobutylester 397.
— isopropylester 397.
— methylester 397.
Cinnamaldibenzoat 80.

Cinnamal-essigsäure 268.
— essigsäure, dimere 420.
— essigsäureisopropylester 269.
— essigsäuremethylester 269.
— essigsäurenitril 269.
— malonsäure 396.
— malonsäuredibromid 393.
— propionsäure 271.
— propionsäuremethylester, Dibromid 263.
Cinnamate 227.
Cinnamenyl-acrylsäure 268.
— cyanacrylsäure 396.
Cinnamoyl-aminocrotonsäure-äthylester 234.
— aminoessigsäure 234.
— bromid 233.
— carbamidsäureäthylester 234.
— chlorid 233.
— glycin 234.
— glykolsäure 232.
— iminobuttersäureäthylester 234.
— oxyessigsäure 232.
— semicarbazid 235.
— urethan 234.
— weinsäure 232.
Cinnamyl-cyanessigsäurepropylester 397.
— essigsäure 258.
— malonsäuredimethylester 392.
Cocasäure 416.
Cörulignolbenzoat 74.
Copaendicarbonsäure 348.
Costussäure 224.
Cuminalbisphenylchloracetamid 180.
Cuminsäure 213.
Curcumasäure 217.
Cyan-apocampholsäure 324.
— benzalchlorid 195.
— benzamid 376.
— benzamidin 376.
— benzoesäure 365, 372.
— benzoesäureanhydrid 365.
— benzoesäuremethylester 365.
— benzoylchlorid 365.
Cyanbenzyl-chlorid 195.
— cyanessigsäureäthylester 431.
— malonsäurediäthylester 431.
Cyan-camphen 50.
— camphonansäure 330.
— cyclobutancarbonsäure-äthylester 315.
— cyclopropancarbonsäure-äthylester 314.
— dihydrocampholytsäure 330.
— diphenylmethan 282.
Cyan-fluoren 292.
— hydrozimtsäureäthylester 383.
— lauronsäure 330.
— lauronsäureanhydrid 330.
— lauronsäurechlorid 331.
— mesitylen 215.
— methylbenzylmalonsäure 431.
— methylbenzylmalonsäurediäthylester 431.
— methylenfluoren 305.
— methylphenylisobernsteinsäurediäthylester 431.
Cyanphenyl-acrylsäure 390.
— acrylsäureamid 390.
— acrylsäurechlorid 390.
— cyanpropionsäureäthylester 431.
— propionsäureäthylester 383.
Cyanzimtsäure 389, 390.
Cyanzimtsäure-äthylester 390.
— amid 390.
— chlorid 390.
Cyclobutan-carbonsäure 3.
— dicarbonsäure, Derivate 315, 316.
— hexacarbonsäurehexaäthylester 442.
— pentacarbonsäure 441.
— tetracarbonsäuredimalonsäureoktaäthylester 444, 445.
— tricarbonsäure 426.
Cyclo-butylcarbinol, Cyclobutancarbonsäureester 4.
— campholensäure 47.
— geraniumsäure 35.
Cycloheptan-carbonsäure 7.
— pentacarbonsäurepentaäthylester 441.
— tricarbonsäure 427.
Cyclo-heptylidenessigsäure 28.
— hexadiendicarbonsäure 348, 349.
Cyclohexan-carbonsäure 5.
— dicarbonsäure 316, 317.
— diessigsäure 321.
Cyclo-hexanol, Carbonsäure $C_{12}H_{22}O_2$ aus — 20.
— hexanolon, Benzoat 80.
Cyclohexan-spirocyclopropandicarbonsäure 347.
— tricarbonsäure 426.
— triol, Tribenzoat 77.
Cyclohexen-carbonsäure 22.
— dicarbonsäuredimenthylester 341.
— dicarbonsäuredimethylester 341.
— propionsäure 28.
Cyclohexenyl-essigsäure 23.
— isobuttersäure 34.
— propionsäure 28.
Cyclohexyl-acetylencarbonsäure 45.
— amylencarbonsäure 43.
— benzoat 65.
— benzylcyanessigsäureäthylester 395.
— essigsäure 7.
Cyclohexyliden-essigsäure 24.
— phenylessigsäurenitril 273.
— propionsäure 29.
Cyclohexyl-propincarbonsäure 46.
— propiolsäure 45.
— propionsäure 11.
— tetrolsäure 46.
Cycloisocamphoronsäure 427.
Cyclopentan-carbonsäure 4.
— carbonsäureäthylesteressigsäuremethylester 318.
— carbonsäureessigsäure 318.
— carbonsäureisobuttersäure 322.
— dicarbonsäure 316.
— diessigsäure 319.
— dimalonsäure 434.
— pentacarbonsäurepentaäthylester 441.
— tetracarbonsäure 433.
— tetracarbonsäuretetraäthylester 433.
— tricarbonsäure 426.
Cyclopenten-carbonsäure 22.
— carbonsäureisobuttersäure 343, 344.
— isobuttersäure 31.
Cyclopentenyl-acetonitril 23.
— bernsteinsäure 342.
— cyanpropionsäuremethylester 342.
— decancarbonsäure 44.
— dodecancarbonsäure 45.
— essigsäure 22.
— isobuttersäure 31.
— propionsäurenitril 342.
Cyclopentyl-essigsäure 6.
— glutarsäure 322.
Cyclopentyliden-bernsteinsäure 342.
— cyanessigsäure 341.
Cyclopentylidencyanessigsäure-äthylester 342.
— amid 342.
— methylester 341.
Cyclopentyliden-essigsäure 23.
— propionsäure 28.
Cyclopentyl-isobuttersäure 13.
— propandicarbonsäure 322.
Cyclopropancarbonsäure 3.
Cyclopropandicarbonsäure-cyclohexanspiran 347.
— diäthylester 314.
— dimethylester 314, 315.
— essigsäurecyclohexanspiran 428.

Cyclopropandicarbonsäure-isobuttersäure 427.
— malonsäurecyclohexanspiran, Tetraäthylester 435.
Cyclopropantricarbonsäure 425.
Cyclopropylessigsäure 4.
Cymolcarbonsäure 218.

D.

Dehydro-äthylapocamphersäure 348.
— camphenilsäure 48.
— camphensäure 343.
— camphersäure 344, 345.
Dehydrocamphersäure-diäthylester 344, 345.
— diamid 345.
— dichlorid 345.
— dimethylester 344.
— diphenylester 344, 345.
— methylester 344.
Dehydro-dicarvacrol, Dibenzoat 75.
— homofenchonsäure 348.
— homonorcamphersäure-methylesteräthylester342.
— isofenchocamphersäure 345, 346.
— isofenchosäure 345.
— laurolensäure 46.
— methylnorhomocamphersäurediäthylester 343.
Dekanaphthensäure 19.
Desoxycantharidinsäure 322.
Di- s. a. Bis-.
Diacetoresorcindibenzoat 85.
Diacetyl-bisbrombenzoylerythrit 144.
— dibenzoylhydrazin 131.
— oximbenzoylhydrazon 130.
— pyrogalloltribenzoat 85.
Diäthoxybenzoyloxydibenzoylbenzol 86.
Diäthylacetylbenzamid 104.
Diäthylamino-benzaminopentan 118.
— methylbutanol, Benzoat 91; Nitrobenzoat 162.
— methylpentanol, Nitrobenzoat 162.
— pentanol, Benzoat 91.
— propylenglykol, Nitrobenzoate 162.
Diäthylbenzoyl-oxyamylamin 91.
— oxyhexylamin 92.
— oxymethylbutylamin 91.
— oxypropylamin 91.
— pentamethylendiamin 118.
Diäthyl-benzylessigsäure 222.
— campholsäure 21.
— hydrozimtsäure 222.
— malonsäurebenzoylamid 104.
— malonsäurediphenylessigsäureanhydrid 281.
— phenoxybenzoyloxypropylamin 93.
— phenylacetylharnstoff 221.
— phenylessigsäure 220.
— phenylessigsäurenitril 221.
— triphenylessigsäurenitril 310.
Dianthranyltetracarbonsäure 440.
Dibenzal-benzhydrazidin 135.
— propionsäure 307.
Dibenzamid 104.
Dibenzenylhydrazidin 135.
Dibenzhydroxamsäure 128.
Dibenzo-anthracendicarbonsäureamidnitril 423.
— cycloheptadiencarbonsäure 300.
— cycloheptadiendicarbonsäure 413.
— fluorencarbonsäure 313.
Dibenzoin 76.
Dibenzoyl-adipinsäuredihydrazid 132.
— aminobutylalkohol 99.
— azodicarbonhydrazid 133.
— carbäthoxyhydroxylamin 129.
— carbohydrazid 132.
— cystin 114.
Dibenzoylcystin-bisbenzalhydrazid 115.
— diäthylester 114.
— diazid 115.
— dihydrazid 114.
— dimethylester 114.
Dibenzoyl-diimid 136.
— dodekamethylendiamin 119.
— enneamethylendiamin 119.
— glucose 87.
— guajacharzsäure 78.
— harnstoff 105.
— hydrazin 131.
Dibenzoylhydrazin-carbonsäureäthylester 133.
— dicarbonsäurediäthylester 133.
Dibenzoyl-hydrazodicarbonhydrazid 132.
— hydroxylamin 128.
— oktamethylendiamin 119.
— ornithin 119.
— oxalsäuredihydrazid 132.
Dibenzoyloxy-äthan 79.
— anthracen 75.
Dibenzoyloxy-anthrachinon 85.
— benzaldehyd 84.
— benzdianthron 85.
— benzhydrol 77.
— bernsteinsäuredinitril 90.
— butan 71.
— chrysen 76.
— ditolylbutin 76.
— isopropylbenzamid 99.
— mesobenzdianthron 85.
— methan 79.
— methylanthrachinon 85.
— methylpentanon 83.
— naphthalin 75.
— oxoperinaphthinden 84.
— pentadecylbenzol 74.
— perylen 76.
— phenanthren 76.
— propan 71.
— propylbenzol 74.
— stilben 75.
Dibenzoyl-peroxyd 93.
— pimelinsäuredihydrazid 132.
— tetramethylendiamin 118.
— trimethylendiamin 118.
— undekamethylendiamin 119.
— weinsäuredihydrazid 134.
Dibenzyl-acetoxybenzylinden 288.
— benzoldicarbonsäure 420.
— butantetracarbonsäure438.
— campholsäureamid 303.
— carbonsäure 284, 285.
— cyanessigsäure 408.
— cyanessigsäuremethylester 408.
— dicarbonsäure 402, 403,404, 405.
— dicarboxyadipinsäure 438.
Dibenzylenbenzoesäure 312.
Dibenzyl-essigsäure 288.
— isophthalsäure 420.
— malonsäure 407.
— malonylchlorid 408.
Dibrom-benzamid 146, 147.
— benzaminovaleriansäure 113.
— benzoesäure 146, 147.
— benzonitril 146, 147.
Dibrombenzoyl-chlorid 146.
— dihydromesobenzdianthron 144.
Dibromcamphancarbonsäure 43.
Dibromchlorphenyl-buttersäure 212.
— propionsäure 203.
Dibrom-dibenzoyloxyxylol 80.
— dichlorphenylacrylsäure 243.

Dibrom-dichlorphenylpropionsäure 204.
— dicyanstilben 411.
Dibromdimethyl-cycloheptadiencarbonsäure 46.
— cycloheptancarbonsäure 15.
— cyclohexandicarbonsäuremethylester 322.
— hexahydrophthalsäuremethylester 322.
— hydrozimtsäure 216.
Dibromdinitro-hydrozimtsäure 205.
— phenylpropionsäure 205.
Dibromdiphensäure 401.
Dibromdiphenyl-essigsäure 283.
— methancarbonsäure 283.
— stilbendicarbonsäure 423.
Dibrom-hydrindencarbonsäure 257.
— hydrochinondibenzoat 73.
— hydrozimtsäure 202.
— hydrozimtsäureamid 203.
Dibromisopropyl-cyclohexancarbonsäure 15.
— cyclohexencarbonsäure 34.
Dibrommethyl-cyclohexancarbonsäure 8, 9, 10.
— cyclohexencarbonsäure 25.
Dibromnitro-benzoesäure 166.
— hydrozimtsäure 204, 205.
— indenon 251.
— phenylacrylsäure 250, 251.
— phenylpropionsäure 204, 205.
— zimtsäure 250, 251.
Dibromphenyl-acrylsäure 242.
— amylencarbonsäuremethylester 263.
— buttersäure 211.
— buttersäureamid 211.
— propionsäure 202, 203.
Dibromphenylpropionsäureamid 203.
— bromisovalerylamid 203.
— isovalerylamid 203.
Dibromphenylpropionylaminocrotonsäureäthylester 203.
— chlorid 203.
— iminobuttersäureäthylester 203.
Dibrom-phthalsäure 366, 367.
— stilbendicarbonsäuredinitril 411.
— tetrahydronaphthoesäure 262.
— tolylpropionsäurebornylester 213.
— trimethylbicycloheptancarbonsäure 43.
Dibrom-zimtsäure 242, 243.
— zimtsäurebornylester 243.
— zimtsäurenitril 243.
Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_4$ 314.
— $C_nH_{2n-6}O_4$ 341.
— $C_nH_{2n-8}O_4$ 348.
— $C_nH_{2n-10}O_4$ 349.
— $C_nH_{2n-12}O_4$ 389.
— $C_nH_{2n-14}O_4$ 396.
— $C_nH_{2n-16}O_4$ 399.
— $C_nH_{2n-18}O_4$ 401.
— $C_nH_{2n-20}O_4$ 411.
— $C_nH_{2n-22}O_4$ 417.
— $C_nH_{2n-24}O_4$ 419.
— $C_nH_{2n-26}O_4$ 420.
— $C_nH_{2n-30}O_4$ 421.
— $C_nH_{2n-32}O_4$ 422.
— $C_nH_{2n-34}O_4$ 423.
— $C_nH_{2n-36}O_4$ 423.
— $C_nH_{2n-38}O_4$ 424.
— $C_nH_{2n-40}O_4$ 425.
— $C_nH_{2n-58}O_4$ 425.
Dichlor-acethydroxamsäurebenzoat 126.
— acetylbenzoylhydroxylamin 126.
— anthracencarbonsäure 304.
— benzamid 141.
— benzhydrylnaphthalincarbonsäure 313.
— benzoesäure 141.
— benzonitril 141.
— bicyclobutandicarbonsäurebischlormalonsäurehexaäthylester 442.
— brenzcatechindibenzoat 72.
— dibromhydrozimtsäure 204.
— dibromzimtsäure 243.
— dimethylbenzoesäure 209.
Dichlordinitro-benzoesäure 167.
— hydrozimtsäuremethylester 205.
— phenylpropionsäuremethylester 205.
Dichlordiphenylmethandicarbonsäure-dichlorid 402.
— dimethylester 402.
Dichlorglyoxim, Dibenzoat 126.
Dichlorhydratropasäureäthylester 207.
— chlorid 207.
— methylester 207.
Dichlor-hydrozimtsäure 200.
— isophthalsäuredichlorid 372.
— malonsäurediphenylessigsäureanhydrid 281.
— methylbenzoesäuremethylester 195.
Dichlor-methylbenzonitril 195.
— methylbenzoylchlorid 195.
— methylenbenzamid 107.
Dichlornitro-cyandibenzyl 285, 286.
— dibenzylcarbonsäureäthylester 286.
— hydrozimtsäure 204.
— methylcyandibenzyl 289.
— phenylpropionsäure 204.
Dichlorphenyl-acrylsäure 239, 240.
— propiolsäure 267.
— propionsäure 200.
Dichlorphenylpropionsäureäthylester 200, 207.
— chlorid 200, 207.
— methylester 207.
Dichlor-phthalsäure 366.
— phthalsäurebisnitrobenzylester 366.
— tolunitril 195.
— toluylsäurechlorid 195.
— toluylsäuremethylester 195.
— tolylpropionsäure 213.
— tolylpropionsäureäthylester 214.
— zimtsäure 239, 240.
Dicinnamoyl-harnstoff 234.
— hydrazin 235.
— weinsäure 232.
Dicyan-benzol 376.
— cyclobutandicarbonsäurediessigsäuretetraäthylester 442.
— dibenzyl 404, 405.
— difluorenyl 424.
— dinaphthyl 421.
— naphthalin 400.
— perylen 422.
— toluol 380.
Dicyclopentadiendicarbonsäure 394.
Difluorenyldicarbonsäure, Derivate 424.
Dihippenylharnstoff 100.
Dihippurylcystin 110; Derivate 111.
Dihydroanthracen-carbonsäure 298.
— dicarbonsäure 412.
Dihydro-benzalcampholsäure 264.
— camphoceensäure 13.
— campholensäure 18.
— campholytsäure 14.
— cuminsäure 47.
— fencholensäure 15, 16.
— isocarvoncampher, Benzoat des Oxims 124.
— lauronolsäure 13.

Dihydro-naphthalincarbonsäure 270.
— naphthoesäure 270; Dibromid 262.
— perillasäure 34.
— perillasäuredibromid 15.
— pulegensäure 17.
— terephthalsäure 348, 349.
— teresantalsäure 38.
— toluylsäure 45.
— verbenol, saurer Phthalsäureester 360.
Diindenobenzolcarbonsäure 312.
Diisobutyl-aminobenzaminopentan 118.
— benzoylpentamethylendiamin 118.
— phenylessigsäure 224.
Dijod-benzoesäure 149.
— benzoinbenzoat 82.
— cinnamoylglycinäthylester 245.
— cinnamoylharnstoff 245.
— nitrozimtsäureäthylester 251.
— phenylacrylsäure 245.
— phenylbuttersäure 211.
— phthalsäure 367.
— zimtsäure 245.
Dimethoxybenzoyloxybenzophenon 85.
— dibenzoylbenzol 86.
— propiophenon 85.
Dimethoxybenzylbenzoat 77.
Dimethyl-acetylvaleriansäure 34.
— äthylcyclopentandicarbonsäure 340.
— äthylcyclopentendicarbonsäure 348.
— äthylenglykol, Dibenzoat 71.
— äthylphenoxybenzoyloxypropylammoniumhydroxyd 93.
Dimethylamino-äthylisoamylcarbinol, Benzoat 92.
— benzaminopentan 118.
— butanol, Benzoat 91.
— dimethylhexanol, Zimtsäureester 233.
— hexanol, Zimtsäureester 233.
— methylbutanol, Benzoat 91.
— methyldiäthylcarbinol, Benzoat 92.
— nitrobenzaminovaleriansäurehydroxymethylat 156.
— pentanol, Benzoat 91.
Dimethyl-aminotrimethylcarbinol, Benzoat 91; Zimtsäureester 232.
— atropasäure 260.
— benzamid 97, 209.
— benzoesäure 209, 210.
— benzolcarbonsäure 209, 210.
— benzoldicarbonsäure 384.
— benzonitril 209.
Dimethylbenzoyloxy-äthylamin 90.
— amylamin 91.
— butylamin 91.
— dimethylbutylamin 92.
— isobutylamin 91.
— methylamylamin 92.
— methylbutylamin 91.
— propylamin 91.
Dimethyl-benzoylpentamethylendiamin 118.
— benzylessigsäure 217.
Dimethylbicyclo-heptadiencarbonsäure 215.
— heptancarbonsäure 37, 38, 39.
— heptanessigsäure 40.
— heptencarbonsäure 47.
Dimethyl-bisbenzaminoamylammoniumhydroxyd 118.
— campholsäure 20.
— cinnamoyloxyisobutylamin 232.
Dimethylcyclo-butancarbonsäureessigsäure 320.
— butandicarbonsäure 318.
— butencarbonsäure 23.
— heptadiencarbonsäure 46.
— heptancarbonsäure 15.
— heptatriencarbonsäure 210, 215.
— hexadiencarbonsäure 46.
— hexadienisobuttersäure 52.
— hexadienylisobuttersäure 52.
Dimethylcyclohexan-dicarbonsäure 322.
— diessigsäure 341.
— diol, Dibenzoat 71.
— essigsäure 15.
Dimethylcyclo-hexanolon, Benzoat 81.
— hexencarbonsäure 31.
— hexenessigsäure 34.
— hexenylessigsäure 34.
Dimethylcyclohexenylidenessigsäure 47.
— propionsäureäthylester 49.
Dimethylcyclo-hexylessigsäure 15.
— hexylidenessigsäure 35.
— pentancarbonsäureessigsäure 324.
Dimethylcyclopentan-carbonsäureessigsäurenitril 324.
— dicarbonsäure 319, 320.
— tricarbonsäure 427.
Dimethylcyclopropan-carbonsäure 5.
— dicarbonsäure 316.
— dicarbonsäuremalonsäuretetraäthylester 434.
Dimethyl-diacetonalkamin, Benzoat 92.
— dicyandiphenyl 406.
— dioxypropylacetophenon, Benzoat 84.
— diphensäure 406.
Dimethyldiphenyl-carbonsäure 287.
— cyclobutandicarbonsäure 417.
— dicarbonsäure 406, 407.
— hexandicarbonsäurediäthylester 411.
— methandicarbonsäure 409.
Dimethyl-hexahydrophthalsäure 322.
— hydrozimtsäure 216, 217, 218.
— jodphenoxybenzoyloxypropylamin 92.
— malonsäurediphenylessigsäureanhydrid 281.
— methoxyphenoxybenzoyloxypropylamin 93.
— methylenbicycloheptancarbonsäure 50.
— methylenbicyclohexancarbonsäure 48.
— naphthylcarbinol, Benzoat 70.
— nitromethylphenoxybenzoyloxypropylamin 93.
— nitrophenoxybenzoyloxypropylamin 92.
— norcamphanspirocyclopropancarbonsäure 53.
— norcaradiencarbonsäure 215.
— phenoxybenzoyloxypropylamin 92.
Dimethylphenyl-acrylsäure 260, 261.
— buttersäure 220.
— essigsäure 213, 214.
— heptancarbonsäure 224.
— hydrozimtsäure 290.
— propionsäure 217, 218.
— propylencarbonsäure 264.
— valeriansäure 222.
Dimethyl-phthalsäure 384.
— terephthalsäure 384.
— tolylessigsäure 218.
— tolyloxybenzoyloxypropylamin 92.

Dimethyl-tolylpropionsäure 221, 222.
— truxillsäure 417.
— zimtsäure 259, 260, 261.
Dinaphthofluorencarbonsäure 313.
Dinaphthoyl-diimid 275.
— hydrazin 275.
Dinaphthyl-dicarbonsäure 421; Derivate 421, 422.
— diessigsäure 422.
— essigsäure 313.
Dinitro-benzoesäure 166, 167.
— benzoesäureanhydrid 166, 167.
— benzonitril 167.
— benzoyloxystilben 70.
— benzylcyanid 185.
— dibenzylcyanessigsäure-methylester 408.
— dibenzylessigsäure 288.
— dibenzylmalonsäure-diäthylester 408.
— dicyandiphenyl 401.
— dimethylbenzoesäure 210.
— diphenyldicarbonsäure-dinitril 401.
Dinitrohydrochinon-acetat-benzoat 73.
— benzoat 73.
— dibenzoat 73.
Dinitromethyl-benzoesäure 196.
— phenylessigsäure 207, 208.
— phenylmalonsäurediäthyl-ester 383.
Dinitrophenyl-acrylsäure 251.
— benzoyloxyphenyläthylen 70.
— diphenylenessigsäureäthyl-ester 311.
Dinitrophenylen-diessigsäure 383.
— dimalonsäuretetraäthyl-ester 436.
Dinitrophenyl-essigsäure 185.
— essigsäureamid 185.
— essigsäurechlorid 185.
— fluorencarbonsäureäthyl-ester 311.
— malonsäurediäthylester 378.
— malonsäuredimethylester 378.
— propiolsäure 267.
Dinitro-phthalsäure 370.
— resorcinbisnitrobenzoat 160.
— resorcindibenzoat 72.
— stilbencarbonsäure 296.
— toluylsäure 196.
— zimtsäure 251.
Dioxobenzoyloxymethyl-phenylpropan 84.
Dioxy-benzamidin 129.
— benzaminovaleriansäure 115.
— camphersäure 344.
— chrysen, Dibenzoat 76.
— dihydronaphthochinon-benzoylhydrazon 131.
— dihydronaphthochinon-nitrobenzoylhydrazon 164.
— dimethyldiisopropyl-diphenyl, Dibenzoat 75.
— diphenylbicyclooctan, Benzoat 76; Nitrobenzoat 154.
— ditolylbutin, Dibenzoat 76.
— isopropylbenzamid 99.
— naphthalin, Dibenzoat 75.
— perylen, Dibenzoat 76.
Diphenacylsulfondioxim, Di-benzoat 126.
Diphensäure 401.
Diphenyl-acetamid 282.
— acethydrazid 282.
— acetonitril 282.
— acetylchlorid 281.
— acetyljodid 282.
— acrylsäure 294, 297.
— adipinsäure 409, 410.
— äthancarbonsäure 284, 286.
— äthandicarbonsäure 402 405.
— äthylencarbonsäure 294, 297.
— allylcyanessigsäureäthyl-ester 413.
— arabit, Tetrabenzoat 78.
— benzoesäure 308.
— bernsteinsäure 402, 403, 404; Ester 402, 403, 404, 405.
— bernsteinsäuredinitril 404, 405.
— biscyanstyrylcyclobutan 425.
— bisdibromphenylcyan-äthylcyclobutan 424.
— bisdiphenylylphenylen-diessigsäure 425.
— bromessigsäure 283.
— butadiencarbonsäure 306, 307.
— butadiendicarbonsäure 418.
— butancarbonsäure 290, 291.
— butandicarbonsäure 409.
— buttersäure 288, 289.
— butylencarbonsäure 301, 302.
Diphenyl-butylendicarbon-säure 414.
— butyronitril 289.
— carbinol, Benzoat 70.
— carbonsäure 279, 280.
— chloressigsäure 282.
Diphenylchloressigsäure-äthylester 282.
— amid 283.
— anhydrid 282.
— chlorid 283.
Diphenylcrotonsäure 299.
Diphenylcyan-butylencarbon-säureäthylester 413.
— isobuttersäure 408.
— isobuttersäuremethylester 408.
Diphenylcyclobutan-bisdi-bromisobernsteinsäure 439.
— bisdibromisobuttersäure-methylester 417.
— bisdibromphenylpropion-säurenitril 424.
— bismethylacrylsäure 420.
Diphenylcyclobutanbisme-thylencyanessigsäure-äthylester 440.
— isobutylester 440.
— isopropylester 440.
— methylester 439.
— propylester 440.
Diphenylcyclobutan-bisme-thylenmalonsäure 439.
— diacrylsäure 420.
— dicarbonsäure 415, 416.
Diphenyl-cyclopropandicar-bonsäurediäthylester 413.
— diacetamid 175.
— diacrylsäure 418.
— dicarbonsäure 401.
— dichlormethandicarbon-säuredichlorid 402.
— dichlormethandicarbon-säuredimethylester 402.
— diessigsäure 406.
— dihydromuconsäure 414.
— dulcit, Dibenzoat 79.
Diphenylenbernsteinsäure 412.
Diphenylenbromessigsäure-äthylester 294.
— amid 294.
— bromid 294.
— methylester 293.
Diphenylen-buttersäure 301.
— chloressigsäure 293.
Diphenylenchloressigsäure-äthylester 293.
— amid 293.
— chlorid 293.
— methylester 293.

Diphenylen-cyclopropan-dicarbonsäure 418.
— essigsäure 291; Derivate 292, 293.
— glutarsäure 413.
— muconsäure 419.
— propionsäure 298.
Diphenylessigsäure 280, 284.
Diphenylessigsäure-äthylester 281.
— amid 282.
— anhydrid 281.
— benzalmalonsäureanhydrid 389.
— chlorid 281.
— hydrazid 282.
— jodid 282.
— myrtenylester 281.
— nitril 282.
Diphenyl-glutarsäure 408, 409.
— hexacarbonsäure 444.
— hexantetracarbonsäure 438.
— isobernsteinsäure 405.
— isobuttersäure 288, 289.
— isovaleriansäure 291.
— itaconsäureäthylester 413.
— malonsäureäthylester-chlorid 401.
— malonsäuredimethylester 401.
— malonylbromid 401.
— malonylchlorid 401.
— methancarbonsäure 280, 283, 284.
— methandicarbonsäure 402.
— muconsäure 418.
— naphthalindicarbonsäure-amidnitril 423.
— naphthylacrylsäurenitril 314.
— naphthylallencarbonsäure 314.
— oktacarbonsäure 446.
— propancarbonsäure 288, 289.
— propandicarbonsäure 407, 408.
— propionsäure 284, 286.
Diphenylpropylen-carbonsäure 298, 299, 300.
— dicarbonsäureäthylester 413.
— glykol, Benzoat 75.
Diphenyl-tetracarbonsäure 437, 438.
— tolylacrylsäurenitril 312.
— tricarbonsäure 433.
— valeriansäure 290.
Diphenylyl-buttersäure 290.
— essigsäure 284.
— methylbenzoesäure 309.
— propionsäure 287.
Diphenylzimtsäure-äthylester 312.
— nitril 312.
Dipropylphenylessigsäure-amid 223.
— nitril 223.
Dithiobenzoesäure 171.
Dithiobenzoesäure-äthylester 171.
— benzylester 171.
— methylester 171.
Dithiokohlensäure-bisnitro-benzylesterbenzoyl-hydrazon 134.
— diäthylesterbenzoylimid 107.
— dibenzylesterbenzoyl-hydrazon 134.
Dithiokohlensäuremethyl-ester-äthylesterbenzoyl-hydrazon 134.
— benzylesterbenzoylhydrazon 134.
— nitrobenzylesterbenzoyl-hydrazon 134.
Dithionaphthoesäure-äthyl-ester 276.
— methylester 276.
Dithiophthalsäuredimethyl-ester 371.
Ditolyl-benzylessigsäure 310.
— dicarbonsäure 406.
— methandicarbonsäure 409.
Dodekanaphthensäure 20.
Dulcit-benzoat 78.
— dibenzoat 78.
— hexabenzoat 78.
— hexakischlorbenzoat 140.
— hexakisnitrobenzoat 160.
Durylsäure 215.

E.

Eikosanaphthensäure 22.
Elemol, Benzoat 66.
Emodin-anthranolmethyl-äther, Tribenzoat 78.
— methylätherbenzoat 86.
— methylätherdibenzoat 86.
— tribenzoat 86.
Enneachlordiphenylcarbonsäure 280.
Essigsäurenitrobenzoesäure-anhydrid 152.
Eugenol-benzoat 74.
— cinnamat 231.
— nitrobenzoat 160.

F.

Fenchenilansäure 39.
Fenchocamphersäure 334, 335, 336, 337, 338.
Fencholensäure 35, 36.
Fencholsäure 16, 17.
Fenchon, Dibenzoat der Dioxy-Verbindung $C_{10}H_{18}O_2$ aus — 71.
Fenchonitril 36.
Fenchonitril-hydrobromid 16.
— hydrochlorid 16.
— hydrojodid 16.
Fenchylalkohol, saurer Phthalsäureester 360.
Flavopurpurin, Dibenzoat 86.
Fluoranthencarbonsäure 307.
Fluor-benzamid 136, 137.
— benzoesäure 136, 137.
— benzoesäurechloramid 136.
— benzonitril 138.
— benzoylchlorid 136, 137.
— dibromhydrozimtsäure 203.
— dibromphenylpropionsäure 203.
Fluorencarbonsäure 291.
Fluorencarbonsäure-essigsäure 412.
— propionsäure 413.
Fluorenyl-benzoat 70.
— essigsäure 298.
Fluorenylidenessigsäurenitril 305.
Fluorenylpropionsäure 301.
Fluor-nitrobenzoesäure 164, 165.
— phenylacrylsäure 237.
— zimtsäure 237.
Formaldehyd-cyanhydrin, Benzoat 88.
— hydrat, Dibenzoat 79.
Formylfluoren, Benzoylhydrazon 130.
Fructosetribenzoat 87.

G.

Gallodiacetophenontribenzoat 85.
Glucose-benzoat 86.
— brombenzoat 144.
— dibenzoat 87.
— tetrabenzoat 87.
— tribenzoat 87.
Glycerin-cinnamat 231.
— dibenzoat 76.
— tribenzoat 76.
Glyoxalnitrobenzoylosazon 157.
Gynocardsäure 45.

H.

Hemellitylsäure 209.
Hemimellitsäure 428.

Hemimellitsäure-dimethylester 428.
— trimethylester 428.
Hendekanaphthensäure 19.
Heptadecylbenzamid 98.
Hetol 227.
Hexacarbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_{12}$ 441.
— $C_nH_{2n-14}O_{12}$ 442.
— $C_nH_{2n-18}O_{12}$ 443.
— $C_nH_{2n-26}O_{12}$ 444.
Hexachlor-cyclohexancarbonsäure 6.
— hexahydrobenzoesäure 6.
— hexahydrobenzoesäurechlorid 6.
— hexindiol, Dibenzoat 71.
Hexacinnamoylmannit 231.
Hexahydro-benzalvalriansäure 43.
— benzoesäure 5; Derivate 5, 6.
— benzoylaminoessigsäure 5.
— hippursäure 5.
— hippursäureäthylester 5.
— hippursäureamid 5.
— hippursäuremethylester 5.
— isophthalsäure 317.
— phthalsäure 317.
— terephthalsäure 317; Derivate 317, 318.
— thiobenzoesäuremethylester 6.
— toluylsäure 8, 9, 10.
— trimellitsäure 426.
Hexakis-brombenzoylinosit 144.
— brombenzoylmannit 144.
— chlorbenzoyldulcit 140.
— nitrobenzoyldulcit 160.
Hexamethyldiphenyldicarbonsäure 411.
Hexenal, Benzoylhydrazon 129.
Hexenol, Benzoat 65; Phenylessigsäureester 174; saurer Phthalsäureester 357.
Hexylenaldehydnitrobenzoylhydrazon 157.
Hexylnaphthylcarbinol, saurer Phthalsäureester 363.
Hipparaffin 100.
Hippenyl-benzoylharnstoff 105.
— carbamidsäureäthylester 100.
— carbamidsäuremethylester 100.
— isocyanat 101.
Hippenylureido-äthylendiisocyanat 101.
— äthylendiurethan 101.
— bernsteinsäure 100.
— bernsteinsäurebisbenzalhydrazid 101.
Hippenylureidobernsteinsäure-bisbenzhydrazid 134.
— bisisopropylidenhydrazid 101.
— bissalicylalhydrazid 101.
— diäthylester 100.
— diazid 101.
— dihydrazid 100.
— dimethylester 100.
Hippenylureidoessigsäureäthylester 100.
— azid 100.
— benzalhydrazid 100.
— hydrazid 100.
Hippur-amid 109.
— säure 107.
Hippursäure-allylamid 109.
— amid 109.
— chlorid 109.
— methylester 109.
— nitril 111.
— nitrobenzylester 109.
Hippurylaminoäthylalkohol, Hippursäureester 109.
Hippurylaminomethyl-acetylharnstoff 110.
— benzoylharnstoff 110.
— hydantoinsäure 110.
— isocyanat 110.
Hippuryl-aminopropionsäure 110.
— chlorid 109.
— cyanessigsäureäthylester 117.
— glycinäthylester 110.
— glycinazid 110.
— malonsäurediäthylester 116.
Homo-apocamphersäure 324.
— cholin, Phenylessigsäureester 175.
— cocasäure 252.
— cuminsäure 218.
— fenchonsäure 340.
— norcamphersäure 318.
— phthalsäure 379.
— phthalsäurediäthylester 379.
— terephthalsäure, Bezifferung 379.
Hydnocarpussäure 44.
Hydratropa-alkohol, Benzoat 69.
— säure 206.
Hydrazindicarbonsäurebisbenzhydrazid 132.
Hydrinden-carbonsäureäthylester 257.
— carbonsäurehydrazid 257.
— dicarbonsäure 391.
Hydrindylessigsäure 262.
Hydrindylidenessigsäureäthylester 271.
Hydrindylisobernsteinsäure 395.
Hydrindyl-methylmalonsäure 395.
— propionsäure 264.
Hydro-bornylencarbonsäure 42.
— bromteresantalsäuremethylester 38.
— camphencarbonsäure 40.
— chinonacetatbenzoat 73.
— chinonbenzoat 73.
— chinondicinnamat 231.
— chlorpulegensäuremethylester 18.
— chlorteresantalsäuremethylester 38.
— cinnamoylcarvoxim 199.
— cotoin, Benzoat 85.
— difenchencarbonsäure 224.
— fenchencarbonsäure 43.
— pinencarbonsäure 41, 42.
— urushiolbisdinitrobenzoat 167.
— urushioldibenzoat 74.
— zimtnitrolsäure 199.
— zimtsäure 196.
— zimtsäure, Ester 198, 199.
Hydrozimtsäure-amid 199.
— carbonsäure 382.
— chlorid 199.
— fluorid 199.
— nitril 199.

I.

Idrylcarbonsäure 307.
Incarnatylalkohol, Benzoat 65.
Inden-carbonsäure 268.
— dicarbonsäure 396.
Indenyl-acetonitril 271.
— buttersäurenitril 272.
— butylencarbonsäurenitril 279.
Indenylcyan-buttersäureäthylester 399.
— essigsäure 398.
— essigsäureäthylester 398.
— isoamylessigsäureäthylester 399.
— isocapronsäureäthylester 399.
— isovaleriansäureäthylester 399.
— propionsäureäthylester 398.
— valeriansäureäthylester 399.
Indenyl-indencyanessigsäureäthylester 420.
— propionsäurenitril 272.
— valeriansäurenitril 273.
Inosit-hexabenzoat 79.
— hexacinnamat 232.
— hexakisbrombenzoat 144.

Inosit-hexakisnitrobenzoat 154.
— methylätherpentabenzoat 78.
— methylätherpentacinnamat 232.
— pentabenzoat 79.
— pentacinnamat 232.
— pentakisnitrobenzoat 154.
— tetrabenzoat 78.
Isatropasäure 416, 417.
Isoamyl-benzamid 98.
— benzoat 64.
Isobenzil 75.
Isoborneol, saurer Phthalsäureester 360.
Isobutyl-acetaldehydbenzoylhydrazon 129.
— benzamid 97.
— benzoat 64.
— oxybenzaminobutan 99.
— phenylessigsäure 220.
Iso-butyrylphenacetylhydroxylamin 178.
— camphancarbonsäure 40.
— camphenansäure 40.
— camphenilansäure 39.
— campheramidsäure 333.
— camphersäure 324, 333, 334.
Isocamphersäure-amid 333.
— diäthylester 333.
— diamid 334.
— dichlorid 333.
— dimethylester 333.
— methylester 333.
— methylesteramid 334.
Iso-camphocamphersäure 339.
— dehydrocamphersäure 345.
— fenchocamphersäure 334, 335, 336, 337, 338.
— fencholauronolsäure 33.
— fenchosäure 334.
— fenchylalkohol, Phthalsäureester 360.
— hexylbenzamid 98.
— hexylidenbenzhydrazid 129.
— inosit, Tetrabenzoat 79.
— lauronolsäure 33.
— menthol, saurer Phthalsäureester 359.
— nitrobromphenylacetonitril 185.
— nitrosoacetonbenzoylhydrazon 130.
Isophthal-äthylestersäure 371.
— amidsäure 372.
— dihydroxamsäure, Dibenzoat 372.
— methylestersäure 371.
— säure 371.
Isophthalsäure-äthylester 371.
— amid 372.
Isophthalsäure-bishydroxylamid, Dibenzoat 372.
— bisnitrobenzylester 372.
— diäthylester 372.
— diamid 372.
— diazid 372.
— dichlorid 372.
— dimethylester 371.
— methylester 371.
— methylesteramid 372.
— methylesterchlorid 372.
— nitril 372.
Isopropenyl-benzoesäure 257.
— benzolcarbonsäure 257.
— cyclohexancarbonsäure 34.
— cyclohexencarbonsäure 47.
Isopropyl-amylcarbinol, saurer Phthalsäureester 354.
— benzoat 63.
— benzoesäure 213.
— benzolcarbonsäure 213.
— benzoldicarbonsäure 386.
— benzylbenzoesäure 291.
— benzylcyanessigsäureäthylester 388.
— butylcarbinol, saurer Phthalsäureester 354.
Isopropylcyclo-hexandiol, Dibenzoat 71.
— hexanol, Benzoat 65.
— hexanon, Benzoat des Oxims 123.
— pentancarbonsäure 13.
— pentylidenessigsäure 36.
— propancarbonsäureessigsäure 320.
Isopropyl-decylcarbinol, saurer Phthalsäureester 356.
— diphenylcarbonsäure 290.
— diphenylessigsäure 291.
— diphenylmethancarbonsäure 291.
— hexylcarbinol, saurer Phthalsäureester 355.
— hydrozimtsäure 222.
Isopropyliden-chlorphenacethydrazid 179.
— cyclopentancarbonsäure 32.
— malonsäurediphenylessigsäureanhydrid 281.
Isopropyl-isophthalsäure 386.
— isophthalsäureamid 386.
— octylcarbinol, saurer Phthalsäureester 356, 357.
— phenylessigsäure 216, 218.
— phenylketon, Benzoat der Enolform 69.
— phenylpropionsäure 222.
— zimtsäure 263.
Iso-pulegensäure 36.
— teresantalsäure 48.
— truxillsäure 415.
— valerophenonbenzimid 102.
Isovaleryl-benzamid 104.
— zimtsäureamid 234.
Isozimtsäure 235.

J.

Jod-amylbenzamid 98.
— benzoesäure 148, 149.
Jodbenzoesäure-äthylester 148, 149.
— anhydrid 149.
— menthylester 148, 149.
Jod-camphancarbonsäure 43.
— dimethylbenzoesäure 209.
— isophthalsäure 372.
— isophthalsäuredimethylester 373.
Jodmethyl-benzamid 195.
— benzhydrazid 196.
— benzoesäure 191, 195, 196.
— benzonitril 196.
— cyclopentanisobuttersäurenitril 16.
— cyclopentylisobuttersäurenitril 16.
Jod-naphthoesäure 276.
— nitrobenzoesäure 166.
Jodosobenzoesäure 148.
Jod-phenylacrylsäure 243, 244.
— phenylcrotonsäure 253.
— phenylessigsäure 182.
— phthalsäure 367.
— terephthalsäuredimethylester 377.
— toluylsäure 191, 195, 196.
— trimethylbicycloheptancarbonsäure 43.
— trimethylcyclopentancarbonsäure 14.
— zimtsäure 243, 244, 245.
Jodzimtsäure-amid 243, 244.
— chlorid 243.
— methoxyphenylester 244.
— methylester 243, 244, 245.

K.

Kohlensäure-bisbenzhydrazid 132.
— diäthylesterbenzoylimid 106.
— diäthylesteroxyimid, Benzoat 128.
— dimethylesterbenzoylimid 106.
Kresyl- s. a. Tolyl-.
Kresylbenzoat 67, 68.

L.

Lacthydroxamsäure, Benzoat 128.
Lacthydroximsäure, Benzoat 128.

Laurinsäurebenzhydrazid 131.
Laurolansäure 13.
Laurolensäure 32.
Lauronolsäure 32.
Leucinsäurenitril, Benzoat 89.
Leukonaphthazarin, Nitrobenzoylhydrazon 164.
Linalool, saurer Phthalsäureester 359.
Lupeolcinnamat 231.

M.

Mannit-dibenzoat 78.
— hexabenzoat 78.
— hexacinnamat 231.
— hexakisbrombenzoat 144.
— tetrabenzoat 78.
Melissylbenzoat 65.
Mellitsäure 443.
Mellophansäure 435.
Menthadiencarbonsäure 49.
Menthancarbonsäure 19.
Menthol, saurer Phthalsäureester 358, 359; saurer Terephthalsäureester 375.
Menthonoxim, Benzoat 124.
Menthylbenzoat 65, 66.
Mercapto-äthylphthalamidsäure 364.
— propylphthalamidsäure 364.
Mesitylen-carbonsäure 214.
— säure 210.
Methandisulfonsäure-amidbenzoylamid 120.
— bisbenzhydrazid 135.
Methionsäure-amidbenzoylamid 120.
— bisbenzhydrazid 135.
Methoxy-acetoxybenzaldehydhydrobromid, Benzoat 84.
— äthoxybenzylbenzoat 77.
Methoxybenzoyloxy-acetophenon 84.
— allylbenzol 74.
— anthracen 75.
— benzaldehyd 83.
— benzylaceton 84.
— benzylalkohol 77.
— chalkon 84.
— dibenzyl 75.
— dimethylnaphthalin 75.
— naphthalin 75.
— propylbenzol 74.
— stilben 75.
Methoxybenzylbenzoat 74.
Methoxydibenzoyloxy-benzhydrol 78.
— methylanthrachinon 86.
Methoxynitrobenzoyloxy-dibenzyl 160.
— stilben 160.
Methoxy-phenyloxystyrylketon, Benzoat 84.
— salicylaldehyd, Benzoat 83.
Methylacetyl-cyclohexen, Benzoat des Oxims 124.
— valeriansäure 31.
Methyläthyl-benzoylaminobutylketon 103.
— benzylessigsäure 220.
— benzylmalonsäure 388.
— campholsäure 21.
— carbinol, Naphthoat 274, 277; saurer Phthalsäureester 351.
— cyclohexadiencarbonsäure 47.
— hydrozimtsäure 220.
Methyl-aminonitrobenzaminovaleriansäure 156.
— amylcarbinol, Naphthoat 275; saurer Phthalsäureester 352, 353.
— anthracencarbonsäure 305.
— benzalcrotonsäure 271.
— benzamid 97.
Methylbenzaminoäthyl-keton 103.
— propylketon 103.
— sulfid 99.
— sulfon 99.
Methylbenzamino-isobutylketon 103.
— isopropylketon 103.
— methylbutylketon 103.
— propylsulfon 99.
Methyl-benzimidchlorid 121.
— benzoat 61.
— benzoesäure 186, 190, 192.
— benzolcarbonsäure 186, 190, 192.
— benzoldicarbonsäure 380.
— benzoltricarbonsäure 430.
Methylbenzoylamino-äthylbutyrylmalonsäuredimethylester 117.
— diäthylessigsäure 114.
— diäthylessigsäurenitril 114.
— diäthylessigsäuremethylester 114.
— isobuttersäure 113.
— isobuttersäurenitril 113.
— isobutyrylmalonsäuredimethylester 117.
Methylbenzoylaminomethyl-äthylessigsäure 114.
— äthylessigsäuremethylester 114.
— äthylessigsäurenitril 114.
— butyrylmalonsäuredimethylester 117.
Methylbenzoylcarbinol, Benzoat 82.
Methylbenzoyloxy-methylbenzoylketoxim 84.
— methylphenyldiketon 84.
Methylbenzoyloxy-phenylsulfid 72.
— phenylsulfoxyd 72.
Methylbenzyl-buttersäure 220.
— carbinol, Benzoat 69; Naphthoat 275, 277; saurer Phthalsäureester 361.
— cyanglutaconsäurediäthylester 432.
— essigsäure, Derivate 212.
— glutaconsäure 394.
— malonsäure, Derivate 385, 386.
— propylmalonsäurediäthylester 388.
— valeriansäure 222.
Methyl-bisbenzoyloxyphenylbutan 75.
— bisoxyphenylbutan, Dibenzoat 75.
— borneol, saurer Phthalsäureester 360.
— brombenzoyloxyphenylsulfid 72.
— bromoxyphenylsulfid, Benzoat 72.
Methylbutyl-carbinol, Benzoat 64; Naphthoat 274, 277; saurer Phthalsäureester 351, 352.
— cyclohexanessigsäure 20.
— cyclohexenessigsäure 44.
— cyclohexenylessigsäure 44.
— cyclohexylessigsäure 20.
Methyl-camphersäure 340.
— campholensäure 40.
— campholensäureamid 40.
— campholensäurenitril 40.
— carboxybenzylnaphthalin 308.
— cholin, Benzoat 90; Phenylessigsäureester 175.
— cinnamalessigsäure 271.
— cinnamat 227.
— cyanzimtsäure 391.
— cyanzimtsäureäthylester 391.
— cyclohexadiencarbonsäure 45.
Methylcyclohexan-carbonsäure 8, 9, 10.
— diessigsäure 339, 340.
— diol, Dibenzoat 71.
— dion, Benzoat des Oxims 125; Dibenzoat des Dioxims 125.
— essigsäure 11, 12.
Methylcyclohexanol, Phenylessigsäureester 174; saurer Phthalsäureester 357.
Methylcyclohexen-carbonsäure 24, 25, 26, 27, 28.
— essigsäure 29, 30.
— essigsäureamid 29.

Methylcyclohexen-essigsäure-nitril 30.
— propionsäure 34.
Methylcyclohexenyl-bernsteinsäure 347.
— cyanpropionsäuremethylester 347.
— essigsäure 29, 30.
Methylcyclo-hexenylidenessigsäure 45.
— hexenylpropionsäure 34.
— hexylessigsäure 11, 12.
— hexylessigsäurechlorid 12.
Methylcyclohexyliden-bernsteinsäure 347.
— bromessigsäure 31.
— cyanessigsäure 343.
— essigsäure 29, 30, 31.
— phenylessigsäurenitril 273.
Methylcyclopentan-carbonsäure 6, 7.
— carbonsäureessigsäure 319.
— carbonsäureisobuttersäure 340.
— dicarbonsäure 318.
— diessigsäure 324.
— isobuttersäure 15.
Methylcyclopenten-carbonsäure 23.
— carbonsäureisobuttersäure 348.
— isobuttersäure 35.
Methylcyclo-pentenylisobuttersäure 35.
— pentylisobuttersäure 15.
— propancarbonsäure 4.
— propantricarbonsäure 426.
— propylpropionsäure 7.
Methyl-decylcarbinol, saurer Phthalsäureester 355.
— dibenzamid 104.
— dichlormethylcyclohexadienylidenessigsäure 214.
— dihydrobenzoesäure 45.
Methyldimethylaminomethyl-isoamylcarbinol, Benzoat 92.
— propylcarbinol, Benzoat 92.
Methyldiphenyl-acrylsäure 300.
— buttersäure 290.
— essigsäure 286.
— methancarbonsäure 286.
— methandicarbonsäure 406.
— propancarbonsäure 291.
— propionsäure 289.
— zimtsäurenitril 312.
Methylen-aminobenzaminopropan 117.
— benzoyltrimethylendiamin 117.
— bisbenzamid 100.
— dibenzoat 79.
— glykoldibenzoat 79.
Methyl-fluoren 475.
— fluorencarbonsäure 298.
— glyoxaloximbenzoylhydrazon 130.
— heptylcarbinol, saurer Phthalsäureester 354.
— hexylcarbinol, Benzoat 64; Hydrozimtsäureester 198; Naphthoat 275, 277; Phenylessigsäureester 174; Phenylpropiolsäureester 266; saurer Phthalsäureester 353; Zimtsäureester 229, 230.
— hydrindencarbonsäure, Derivate 263.
— hydrozimtsäure 213.
Methylhydrozimtsäure-äthylester 211, 212.
— amid 212, 213.
— carbonsäure 385.
— chlorid 211, 212.
Methyl-indencarbonsäure-äthylester 271.
— isoborneol, saurer Phthalsäureester 360.
— isobutylcarbinol, saurer Phthalsäureester 352.
— isonitrosoäthylketazin, Dibenzoat 125.
— isophthalsäure 380.
— isophthalsäuredimethylester 380.
— isophthalsäuredinitril 380.
Methylisopropyl-benzoesäure 218, 219.
— benzolcarbonsäure 218.
— benzoldicarbonsäure 387.
— carbinol, saurer Phthalsäureester 351.
— cyclohexadiencarbonsäure 49.
— cyclohexancarbonsäure 19.
— cyclopentancarbonsäure 16, 17.
— diphensäure, Derivate 410.
— diphenylcarbonsäure 291.
— diphenyldicarbonsäure, Derivate 410.
— hippursäure 218, 219.
Methylisopropyliden-bicycloheptancarbonsäure 53.
— cyclopentancarbonsäure 36.
Methylisopropyl-isoamylbenzylcyclohexenol, Benzoat 69.
— phenäthylcyclohexenol, Benzoat 69.
— phenanthrencarbonsäure 307.
— phthalsäure 387.
Methylmercaptoäthyl-benzamid 99.
— phthalamidsäure 364.
Methyl-naphthoesäure 279.
— naphthylcarbinol, saurer Phthalsäureester 362, 363.
— naphthylpropylencarbonsäure 287.
— nitrophenylzimtsäure 299.
— nonylcarbinol, Benzoat 64; Naphthoat 275, 277; saurer Phthalsäureester 355.
— norhomocamphersäure 319.
— octylcarbinol, Naphthoat 275; saurer Phthalsäureester 354.
Methyloxy-methylisopropenylcyclohexanon, Benzoat 81.
— phenylsulfid, Benzoat 72.
— phenylsulfoxyd, Benzoat 72.
Methyl-pentandiolon, Dibenzoat 83.
— pentenylbenzamid 99.
— phenäthylcarbinol, Benzoat 69; saurer Phthalsäureester 362.
— phenäthylmalonsäure 387.
— phenanthrencarbonsäure 306.
Methylphenyl-äthylenglykol, Dibenzoat 74.
— butadiencarbonsäure 271.
— butancarbonsäure 220.
— butandicarbonsäure 388.
— butandicarbonsäurediäthylester 387, 388.
— buttersäure 216.
— butylencarbonsäure 263.
— butylendicarbonsäure 394.
— carbinol, saurer Phthalsäureester 361.
— carboxyglutaconsäuretriäthylester 432.
— cyanbutylencarbonsäureäthylester 395.
— cyclopentencarbonsäureamid 272.
— essigsäure 207, 208.
— glutaconsäure 393.
— heptancarbonsäureamid 223.
— heptancarbonsäurenitril 224.
— hydrozimtsäure 289.
— isocrotonsäure 258.
— isopropylmalonsäure 388.
— malonsäure 382.
— pentancarbonsäure 222.
— pentandicarbonsäure 388.
— propancarbonsäure 216, 217.
— propandicarbonsäurediäthylester 387.
— propylencarbonsäure 258, 260.

Methylphenyl-propylmalonsäurediäthylester 387.
— valeriansäure 220.
— zimtsäure 300.
Methyl-phthalamidsäure 364.
— phthalsäure 380.
Methylpropyl-benzylessigsäure 222.
— benzylmalonsäure 388.
— carbinol, saurer Phthalsäureester 351.
— hydrozimtsäure 222.
Methyl-stovain 91.
— styrolcarbonsäure 257.
— sulfonäthylbenzamid 99.
— sulfonpropylbenzamid 99.
— terephthalmethylestersäure 380.
— terephthalsäuremethylester 380.
— tetrahydronaphthalincarbonsäure 264.
— tetrit, Tetrabenzoat 78.
— thiobenzoesäure 189, 196.
Methylthiobenzoesäure-äthylester 189, 196.
— nitrobenzylester 196.
Methyltoluylamino-isobuttersäure 190, 194.
— isobutyrylmalonsäuredimethylester 191, 194.
Methyltolyl-acrylsäure 261.
— benzylbenzoesäure 310.
— buttersäure 221.
— diphenylmethancarbonsäure 310.
— isocrotonsäure 263.
— propancarbonsäure 221, 222.
Methyl-trimellitsäure 430.
— trimesinsäure 430.
— trimethylcyclopentylbuttersäure 21.
— trinitrophenylmalonsäurediäthylester 382.
— undecylcarbinol, saurer Phthalsäureester 356.
— zimtsäure 253, 254, 255, 256.
Milchsäureamidoxim, Dibenzoat 128.
Monobenzoyl- s. Benzoyl-.
Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_2$ 3.
— $C_nH_{2n-4}O_2$ 22.
— $C_nH_{2n-6}O_2$ 45.
— $C_nH_{2n-8}O_2$ 54.
— $C_nH_{2n-10}O_2$ 224.
— $C_nH_{2n-12}O_2$ 265.
— $C_nH_{2n-14}O_2$ 274.
— $C_nH_{2n-16}O_2$ 279.
— $C_nH_{2n-18}O_2$ 291.
— $C_nH_{2n-20}O_2$ 303.
— $C_nH_{2n-22}O_2$ 307.
— $C_nH_{2n-24}O_2$ 308.
Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-25}O_2$ 311.
— $C_nH_{2n-26}O_2$ 311.
— $C_nH_{2n-28}O_2$ 312.
— $C_nH_{2n-30}O_2$ 313.
— $C_nH_{2n-32}O_2$ 313.
— $C_nH_{2n-34}O_2$ 314.
Monothio- s. Thio-.
Morindontribenzoat 86.
Myricylbenzoat 65.
Myrtenol, Benzoat 66; Hexahydrobenzoat 5.
Myrtensäure 47.

N.

Naphthalin-carbonsäure 274, 276.
— dicarbonsäure 399, 400.
— tetracarbonsäure 437.
Naphthalsäure 400.
Naphth-amid 275, 277.
— anthroxansäure 279.
Naphthochinonbenzoylimidcyanhydrazon 103.
Napthoesäure 274, 276.
Naphthoesäure-äthylester 274, 277.
— amid 275, 277.
— chloracetaminoäthylester 277.
— chlorid 275.
— menthylester 277.
— methylester 274, 277.
— nitril 275, 277.
Naphthonitril 275, 277.
Naphthoyl-aminoessigsäure 277.
— chlorid 275.
— glycin 277.
Naphthursäure 277.
Naphthyl-benzoat 70.
— benzoesäure 308.
— buttersäure 279.
— cyanid 275, 277.
— essigsäure 278.
— nitrobenzoyloxynaphthyläther 160.
— propancarbonsäure 279.
— propionsäure 279.
— propylencarbonsäure 284.
— zimtsäure 308.
Neomenthol, saurer Phthalsäureester 359.
Nitroäthyl-phenylzimtsäure 302.
— stilbencarbonsäure 302.
— zimtsäure 259.
Nitro-anisaldehydhydrobromid, Benzoat 81.
— anthranol, Benzoat 70.
— benzaldehydhydrat, Dibenzoat 80.
Nitrobenzaldehydnitrobenzoylhydrazon 153, 157, 164.
Nitrobenzal-dibenzoat 80.
— isopropylmalonsäuredimethylester 395.
— malonsäure 390.
— malonsäuredinitril 390.
— nitrobenzhydrazid 157, 164.
— nitrobenzoylhydrazin 153.
— phenylendiessigsäure 413.
Nitrobenz-amid 152, 155.
— amidin 156, 164.
— amidoxim 156.
— aminocrotonsäureäthylester 156, 164.
Nitrobenzaminoessigsäureäthylester 152, 155, 163.
— azid 156, 164.
— hydrazid 155, 163.
Nitrobenzaminomethylcarbamidsäure-äthylester 155.
— benzylester 155.
— methylester 155.
Nitrobenz-hydrazid 152, 156, 164.
— iminoäthyläther 156.
— iminobuttersäureäthylester 156, 164.
Nitrobenzoesäure 150, 153, 157.
Nitrobenzoesäure-acetoxybenzylester 160.
— äthylchloracetylaminoäthylester 161.
— äthylester 151, 154.
— allylester 158.
— allylnapthylester 159.
— aminoisopropylester 162.
— aminopropylester 161.
— anhydrid 152, 154.
— bisdiäthylaminoisopropylester 162.
— bornylester 158.
— bromäthylester 158.
— bromdimethylphenylester 152.
— brompropylamid 162.
— brompropylester 158.
— camphenilylester 158.
Nitrobenzoesäurechloracetamino-äthylester 152, 161.
— butylester 162.
— isopropylester 162.
— methylpropylester 162.
— propylester 161.
Nitrobenzoesäurechlor-acetoxypropylamid 163.
— äthylester 158
— allylphenylester 159.
— benzylester 152, 154, 160.
— dimethylphenylester 159.
— phenoxyäthylester 159.
Nitrobenzoesäurecyanisopropylester 154.

Nitrobenzoesäure-diäthylaminoäthylester 161.
— diäthylaminomethyldiäthylcarbinester 162
— dibromphenylester 159.
— diisoamylaminoäthylester 161.
— diisobutylaminoäthylester 161.
— diisopropylaminoäthylester 161.
Nitrobenzoesäuredimethylaminoäthylester 161.
— aminoäthylpropylester 162.
— cyclohexylester 151.
— phenoxyäthylester 159.
Nitrobenzoesäure-fenchylester 158.
— isobornylester 159.
— isobutylester 158.
— isopropylcyclohexylester 152.
— menthylester 152, 154, 158.
Nitrobenzoesäuremethoxyallylphenylester 160.
— diallylphenylester 160.
— phenoxyäthylester 159.
Nitrobenzoesäuremethyl-allylphenylester 159.
— cyclohexylester 151.
— diäthylaminomethyläthylcarbinester 162.
— ester 151, 153.
Nitrobenzoesäurenitro-benzoyloxyäthylamid 155, 162.
— benzylester 152, 154, 159.
— phenyläthylester 154.
— phenylester 152.
Nitrobenzoesäure-oxyäthylester 159.
— oxyamidoxim 156.
— oxypropylamid 163.
— phenacylester 160.
— phenoxyäthylester 159.
— propylester 151.
— thymoxyisopropylester 160.
— thymoxypropylester 160.
— tolyloxyäthylester 159.
— trimethylcyclohexylester 152, 154.
Nitro-benzoinbenzoat 82.
— benzonitril 156, 164.
Nitrobenzoyl-campherhydrazon 164.
— carbamidsäureäthylester 163.
— chlorid 162.
— glycylglycin 155.
Nitrobenzoylglycylglycinäthylester 163.
— azid 163.
— benzalhydrazid 163.
Nitrobenzoyl-glycylglycinhydrazid 163.
— glykolsäureäthylester 161.
— glykolsäureamid 161.
— guanidin 155.
— harnstoff 152, 163.
— hydrazin 152, 156, 164.
Nitrobenzoyloxy-anthracen 70.
— benzaldehyd 81, 160.
— benzaldehydsemicarbazon 160.
— cyancrotonsäureäthylester 161.
— essigsäureäthylester 161.
— essigsäureamid 161.
— isobuttersäurenitril 154.
— methylendesoxybenzoin 160.
— methylenglutaconsäurediäthylester 161.
— octylsebacinsäure 154.
— oxodiphenylpropylen 160.
— phenyläthylalkohol 74.
— styrol 69.
Nitro-benzoylsemicarbazid 157.
— benzoylurethan 163.
— benzylcyanid 182, 183, 184.
— brenzcatechinäthyläther-benzoat 72.
— brenzcatechindibenzoat 72.
Nitrobromphenyl-acetamid 184.
— acetonitril 185.
— zimtsäure 296.
Nitrocarboxyphenylessigsäure 379.
Nitrocyan-phenylessigsäureäthylester 380.
— phenylmalonsäuredimethylester 430.
— stilben 296, 297; s. a. Nitrophenylzimtsäurenitril.
Nitrocyanstilben-carbonsäure 412.
— carbonsäureäthylester 412.
— dichlorid 285, 286.
Nitrocyan-zimtsäure 390.
— zimtsäureamid 390.
Nitro-dibenzoyloxystyrol 74.
— dicyanstyrol 390.
— dimethoxybenzophenonoxim, Benzoat 126.
— dimethylbenzoesäure 209, 210.
— dimethylbenzonitril 209, 210.
— diphenyltetracarbonsäure 438.
— glyoxim, Dibenzoat 128.
Nitrohippenylcarbamidsäureäthylester 155.
— benzylester 155.
— methylester 155.
Nitrohippursäure-äthylester 152, 155, 163.
— azid 156, 164.
— benzalhydrazid 155, 164.
— cinnamalhydrazid 155.
— hydrazid 155, 163.
— isopropylidenhydrazid 155, 164.
— oxybenzalhydrazid 156.
Nitrohippurylaminoessigsäure 155.
Nitrohippurylaminoessigsäure-äthylester 163.
— azid 163.
— benzalhydrazid 163.
— hydrazid 163.
Nitro-homoterephthalsäure 379.
— hydratropasäure 207.
— hydratropasäurenitril 207.
— hydrindencarbonsäure 257.
— hydrindendicarbonsäure 392.
Nitrohydrochinon-benzoat 73.
— dibenzoat 73.
— methylätherbenzoat 73.
Nitro-hydrozimtsäure 204.
— isobutylglycerin, Tribenzoat 77.
— isophthalmethylestersäure 373.
— isophthalsäure 373; Derivate 373.
Nitroisopropyl-cyanstilben 302, 303.
— stilbencarbonsäurenitril 302, 303.
Nitromethoxybenzoyloxystyrol 74.
Nitromethyl-benzamid 189, 191, 192.
— benzoesäure 188, 189, 191, 192, 196.
Nitromethylbenzoesäureäthylester 189.
— anhydrid 189.
— methylester 189, 196.
Nitromethyl-benzonitril 188, 189, 191, 192, 196.
— benzoylchlorid 189, 192.
— cyanphenylmalonsäuredimethylester 431.
— cyanstilben 300.
— cyanstilbendichlorid 289.
— cyclobutancarbonsäure 4.
— phenylessigsäure 208.
— phenylessigsäurenitril 208.
— phenylzimtsäure 299.
— stilbencarbonsäure 299.
— stilbencarbonsäureäthylester 300.

Nitromethylstilbencarbonsäure-methylester 299.
— nitril 300.
Nitro-methylzimtsäure 256, 257.
— naphthoesäure 276, 278.
— naphthylessigsäure 279.
— naphthylzimtsäure 308.
— oximinoacetaldoxim, Dibenzoat 128.
— oxooximinomethylhydrinden, Benzoat 125.
— oxybenzoyloxyäthylbenzol 74.
— phenacetonitril 182, 183.
— phenacetursäure 183.
— phenacetylharnstoff 183.
Nitrophenyl-acetonitril 184.
— acrylsäure 245, 246, 247.
— buttersäurechlorid 212.
— essigsäure 182, 183.
Nitrophenylessigsäure-äthylester 182, 183.
— amid 182.
— azid 184.
— chlorid 183.
— diäthylaminoäthylester 183.
— hydrazid 184.
Nitrophenyl-ketenmethylimid 183.
— propandicarbonsäuredimethylester 385.
— propiolsäure 267.
— propionsäure 204, 207.
— propionsäurenitril 207.
— zimtsäure 295, 296.
— zimtsäureamid 296.
— zimtsäurenitril 295, 296.
Nitrophthal-äthylestersäure 368, 370.
— amylestersäure 368.
— benzylestersäure 369.
— isoamylestersäure 368.
— isobutylestersäure 368.
— menthylestersäure 368.
— methylestersäure 367, 370.
— propylestersäure 368.
— säure 367, 370.
Nitrophthalsäure-äthylester 368, 370.
— äthylesterchlorid 369.
— äthylestermenthylester 368, 369.
— amylester 368.
— azid 370.
— benzalhydrazid 370.
— benzylester 369.
— benzylesterchlorid 370.
— bisnitrobenzylester 369.
— diäthylester 368.
— hydrazid 370.
— isoamylester 368.
— isobutylester 368.
— isobutylesterchlorid 370.
Nitrophthalsäure-isobutylestermenthylester 369.
— menthylester 368.
— menthylesterbenzylester 369.
— methylester 367, 370.
— methylesterchlorid 369.
— methylestermenthylester 368, 370.
— phenylpropylester 369.
— propylester 368.
— propylesterchlorid 370.
— propylestermenthylester 369.
Nitroresorcinbenzoat 72.
Nitroso-benzoesäure 150.
— methylbenzoylhydrazin 135.
Nitrostilbencarbonsäure 296, 297; s. a. Nitrophenylzimtsäure.
Nitrostilbencarbonsäureäthylester 297.
— äthylesterdichlorid 286.
— essigsäure 413.
— methylester 297.
— nitril 296, 297.
Nitrostilbendicarbonsäure 411, 412.
Nitrostilbendicarbonsäureäthylesternitril 412.
— dimethylester 412.
— nitril 412.
Nitrostyryläthylmalonsäuredimethylester 395.
Nitroterephthal-äthylestersäure 377.
— butylestersäure 377.
— menthylestersäure 377.
— methylestersäure 377.
— propylestersäure 377.
— säure 377.
Nitroterephthalsäure-äthylester 377.
— äthylestermenthylester 377.
— butylester 377.
— butylestermenthylester 378.
— dimenthylester 378.
— dimethylester 377.
— menthylester 377.
— methylester 377.
— methylestermenthylester 377.
— propylester 377.
— propylestermenthylester 377.
Nitro-thiobenzoesäure 171.
— toluylsäure 188, 189, 191, 192, 196.
— tolylzimtsäure 299.
— tolylzimtsäuremethylester 299.
— zimtsäure 245, 246, 247.
Nitrozimtsäuredibromid 204, 205; s. a. Dibromnitrohydrozimtsäure.
Nononaphthensäure 15.
Nonylbenzamid 98.
Nor-camphersäure 319.
— campholensäure 33.
— pinsäure 318.

O.

Oktacarbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_{16}$ 444.
— $C_nH_{2n-18}O_{16}$ 445.
— $C_nH_{2n-30}O_{16}$ 446.
Oktahydrozimtsäure 11.
Oktonaphthensäure 11.
Ornithursäure 119.
Orthophenylpropiolsäuretriäthylester 266.
Oxalsäure-amidbenzhydrazid 132.
— bisbenzhydrazid 132.
— bisdinitrobenzoesäureanhydrid 166, 167.
— bisnitrobenzoesäureanhydrid 154.
— bisoxyimidchlorid, Dibenzoat 126.
Oxamidsäurebenzhydrazid 132.
Oxobenzaminoamylen 102.
Oxobutyl-benzamid 103.
— benzamidchlorid 103.
Oxocinnamoylaminoamylen 233.
Oxooximino-benzoyloxymethylphenylpropan 84.
— methylhydrinden, Benzoat 125.
Oxy-äthylanthrachinonylsulfid, Benzoat 70, 71.
— äthylbenzamid 99.
— aminobenzaminovaleriansäure 120.
— aminobutylen, Benzoat 92.
Oxybenzal-chlorphenacethydrazid 179.
— nitrophenylessigsäurehydrazid 184.
Oxybenzamino-essigsäure 116.
— essigsäureamid 116.
— essigsäuremethylester 116.
— valeriansäure 115.
Oxybenzoyl-mercaptodiphenylpropylen 170.
— ornithin 120.
Oxybenzoyloxy-äthan 70.
— anthrachinon 85.
— isobuttersäureäthylester 90.
— isobuttersäurepropylester 90.

Oxybenzoyloxy-methyltriphenylmethan 76.
— oxodimethylphenylpentan 84.
— propylamin 92.
Oxy-benzylinden, Dibenzylacetat 288.
— benzyloxybenzamidin 129.
— butylcyclohexan, Benzoat 65.
— chrysofluorenon, Benzoat 83.
Oxydibenzoyloxy-anthrachinon 86.
— diphenylpropan 77.
Oxy-hippursäure 116.
— hippursäureamid 116.
— hippursäuremethylester 116.
Oxymethoxy-benzoyloxymethylanthrachinon 86.
— dibenzyl, Benzoat 75.
— naphthalin, Benzoat 75.
— stilben, Benzoat 75.
Oxy-methylcamphen, saurer Phthalsäureester 360.
— methylhydrinden, Benzoat 69.
— propylbenzamid 99.
— tetrabenzoyloxydiphenylpentan 78.
— thymoxydimethylaminopropan, Nitrobenzoat 154, 162.

P.

Penta-benzoylglucosamin 104.
— benzoylxylohexosamin 104.
— brombenzoesäure 148.
Pentacarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_{10}$ 441.
— $C_nH_{2n-16}O_{10}$ 441.
Pentachlorbenzoesäure 142.
Pentadecyl-benzamid 98.
— brenzcatechinbisdinitrobenzoat 167.
Pentadekanaphthensäure 22.
Pentakosanaphthensäure 22.
Pentamethylaceton, Benzoat der Enolform 65.
Pentamethylencyclopropandicarbonsäure 347.
— dicarbonsäureessigsäure 428.
— dicarbonsäuremalonsäuretetraäthylester 435.
Pentenylbenzamid 98.
Perbrombenzoesäure 148.
Perchlorbenzoesäure 142.
Perilla-säure 47.
— säuredibromid 34.
Peritrimethylennaphthalsäure 402.
Perylendicarbonsäure 422.
Phenacet-amid 175.
— amidin 177.
— aminobernsteinsäure 176.
— aminoessigsäure 175.
— aminoglutarsäure 176.
— hydroxamsäure 178.
Phenacethydroxamsäure-acetat 178.
— benzoat 178.
— butyrat 178.
— isobutyrat 178.
— propionat 178.
Phenacetiminoäthyläther 176.
Phenacetonitril 176.
Phenacetornithursäure 176.
Phenacetur-säure 175.
— säureamid 176.
Phenacetyl-asparagin 176.
— asparaginsäure 176.
— benzamid 175.
— chlorid 175.
— fluorid 175.
— glutamin 176.
— glutaminharnstoff 176.
— glutaminsäure 176.
— glycin 175.
— hydroxylamin 178.
— semicarbazid 178.
Phenacylbenzoat 81.
Phenäthyl-benzoesäure 285.
— malonsäurediäthylester 384.
— malonsäuredimethylester 384.
Phenanthren-carbonsäure 304.
— diessigsäure 419.
— essigsäure 306.
Phenanthrenhydrochinon-acetatcinnamat 231.
— benzoatcinnamat 231.
— cinnamat 231.
— dibenzoat 76.
Phenoxydimethylaminoisopropylalkohol, Phenylbromessigsäureester 182.
Phenylacet- s. a. Phenacet-
Phenylacetaldehyd-benzoylhydrazon 130.
— nitrobenzoylhydrazon 157.
Phenylacetamid 175.
Phenylacetyl- s. Phenacetyl-.
Phenyl-acrylsäure 224, 251.
— äthandicarbonsäure 380, 381, 382.
— äthylendicarbonsäure 389.
Phenyläthyliden-benzhydrazid 130.
— cinnamoylharnstoff 234.
— nitrobenzhydrazid 157.
Phenylamylen-carbonsäure 263.
— dicarbonsäure 394.
Phenylazido-essigsäure 185, 186.
— malonsäure 379.
— malonsäurediäthylester 379.
— malonsäurediamid 379.
Phenylbenzal-buttersäure 301.
— dicyanheptadiendicarbonsäurediäthylester 439.
— glutarsäure 414.
— heptadiendicarbonsäure 420.
Phenyl-benzoat 66.
— benzoesäure 279, 280.
— benzoyloxyphenyläthan 70.
— benzylbenzoesäure 309.
— benzylbuttersäure 290.
— benzylbutylencarbonsäure 302.
— benzylessigsäure 284.
— bernsteinsäure 380, 381.
Phenylbernsteinsäure-diäthylester 381.
— dimethylester 380, 381.
— dinitril 381.
Phenylbisäthylphenyl-essigsäurenitril 310.
— propionsäure 310.
Phenyl-bisdimethylphenylpropionsäure 311.
— brenzweinsäure 384.
— bromacetonitril 182.
— bromessigsäure 181; Derivate 182.
— brommalonsäure 378.
— brommalonsäurediäthylester 378.
— butadiencarbonsäure 268.
— butadiendicarbonsäure 396.
— butancarbonsäure 215, 216.
— butandicarbonsäure 386, 387.
— butantricarbonsäure 431.
— buttersäure 211, 212.
Phenylbuttersäure-äthylester 211.
— amid 211, 212.
— chlorid 211.
— menthylester 211.
— nitril 211, 212.
— oxyäthylester 212.
Phenylbutylbrommalonsäure 387.
Phenylbutylen-carbonsäure 258, 259.
— dicarbonsäure 392, 393.
— tetracarbonsäuretetraäthylester 436.
— tricarbonsäuretriäthylester 432.
Phenyl-butylmalonsäure 387.
— butyrylharnstoff 212.

Phenyl-camphersäure 396.
— caprinsäure 224.
— capronsäure 219.
— carboxyglutaconsäure, Triäthylester 431.
Phenylcarboxyphenyl-acrylsäure 411.
— äthan 285.
— äthancarbonsäure 405.
— propionsäure 405.
Phenylchlor-acetylharnstoff 181.
— essigsäure 179, 180.
Phenylchloressigsäure-äthylester 179, 180.
— chlorid 180.
— menthylester 180.
— methylester 180.
Phenyl-cinnamalessigsäure 306, 307.
— cinnamat 230.
— cinnamenylacrylsäure 306.
— crotonsäure 252, 253.
Phenylcyan-crotonsäure 391.
— crotonsäureäthylester 391.
— cyclopropandicarbonsäurediäthylester 432.
— essigsäure 378.
— essigsäureäthylester 378.
Phenyl-cyanid 121.
— cyanpropionsäure 382.
— cyanpropionsäurechlorid 382.
— cyclobutantricarbonsäure 432.
— cyclohexandiol, Dibenzoat 74.
— cyclohexencarbonsäureamid 272.
— cyclopentencarbonsäure 271, 272.
— dibenzoyloxyphenylcarbinol 77.
— diphenylencyclopropancarbonsäure 313.
— diphenylenessigsäure 311.
— diphenylmethancarbonsäure 309.
— dithioessigsäuremethylester 186.
— ditolylacetonitril 310.
— ditolylpropionsäure 310.
Phenylen-bismethylencyanessigsäureäthylester 436.
— bismethylenmalonsäuredinitril 437.
— diessigsäure 383.
— essigsäurenitrilpropionsäure 386.
— essigsäurepropionsäure 386.
Phenylessigsäure 171.
Phenylessigsäure-äthylester 173.
— amid 175.
Phenylessigsäure-amidin 177.
— anhydrid 174.
— carbonsäure 379.
— chlorid 175.
— cyclohexylester 174.
— fluorid 175.
— menthylester 174.
— methylester 173.
— myrtenylester 174.
— nitril 176.
— nitrobenzylester 174.
— phenäthylester 174.
Phenyl-fluorencarbonsäure 311.
— fumarsäure 389.
— glutaconsäure 391.
— glyoxaloximhydrazon, Benzoat 131.
— heptancarbonsäure 223.
— hexancarbonsäure 222.
— hydratropasäure 286.
— hydrozimtsäure 284, 285, 286.
Phenylhydrozimtsäure-anhydrid 285.
— chlorid 285.
— menthylester 284, 285.
Phenyliso-bernsteinsäure 381, 382.
— buttersäure 213.
— buttersäureäthylester 212.
— buttersäurechlorid 212.
— butylmalonsäurediäthylester 387.
— butyramid 213.
— butyronitril 213.
— capronsäure 220.
— crotonsäure 252.
— propylmalonsäurediäthylester 387.
— valeriansäure 216.
Phenyl-itaconsäure 391.
— malonsäure 378; Derivate 378.
— malonylchlorid 378.
— naphthalincarbonsäure 308.
— naphthoesäure 308.
— naphthylketoxim, Benzoat 125.
— naphthylzimtsäurenitril 314.
— nitroacetonitril 184.
— nitrophenylbutadiencarbonsäurenitril 307.
— nonancarbonsäure 224.
— önanthsäure 222.
— pentadiencarbonsäure 271.
— pentancarbonsäure 219, 220.
— pentandicarbonsäure 387.
— propancarbonsäure 211, 212, 213.
— propandicarbonsäure 384.
— propiolsäure 265.
Phenylpropiolsäure-äthylester 266.
— amid 267.
— bornylester 267.
— isobutylester 266.
— menthylester 267.
— methylester 266.
— nitril 267.
— nitrobenzylester 267.
Phenylpropionsäure 196, 206.
Phenylpropyl-alkohol, Nitrobenzoat 159; saurer Phthalsäureester 362.
— brommalonsäure 386.
— cyanessigsäureäthylester 386.
Phenylpropylen-carbonsäure 252, 253, 255.
— dicarbonsäure 391.
— tricarbonsäure, Triäthylester 431.
Phenyl-propylmalonsäure 386, 387.
— styrylacrylsäure 306.
— styrylcyclobutancarbonsäureacrylsäure 420.
— tetrahydronaphthalindicarbonsäure 416.
— tolylchloressigsäurechlorid 287.
— tolylcyanbuttersäure 410.
— tolylessigsäure 286, 287.
— valeriansäure 215, 216.
— vinylessigsäure 252.
— zimtsäure 294, 295, 297.
Phenylzimtsäure-äthylester 294.
— amid 294, 295.
— anhydrid 298.
— menthylester 294, 297.
— methylester 294, 297.
— nitril 294, 295.
Phloroglucin-benzoat 77.
— diäthylätherbenzoat 77.
— dimethylätherbenzoat 77.
— tribenzoat 77.
Phthal-äthylestersäure 350.
— amid 365.
— säure 349.
Phthalsäure-äthylester 350.
— äthylestermenthylester 358.
— äthylesternitrobenzylester 360.
— allylesternitrobenzylester 361.
— anhydrid 363.
— benzylesternitrobenzylester 361.
— bisnitrobenzylester 361.
— bornylester 360.
— bornylesternitrobenzylester 361.
— butylester 351.

Phthalsäure-butylesternitrobenzylester 361.
— cetylester 357.
— chloridnitril 365.
— diäthylester 351.
— diamid 365.
— diamylester 351.
— dibenzylester 361.
— dichlorid 363.
— didesylester 363.
— diisofenchylester 360.
— dimelissylester 357.
— dimenthylester 358.
— dimethylester 350.
— dimyricylester 357.
— dinaphthylester 362.
— diphenylester 360.
— fenchylester 360.
— hexylestermenthylester 358.
— isoamylestermenthylester 358.
— isobornylester 360.
— isobornylesternitrobenzylester 361.
— isobutylestermenthylester 358.
— isopropylesternitrobenzylester 361.
— menthylester 358, 359.
— methylestermenthylester 358.
— methylesternitril 365.
— methylesternitrobenzylester 360.
— nitril 365.
— nitrobenzylesterphenäthylester 361.
— octylestermenthylester 358.
— octylesternitrobenzylester 361.
— propylestermenthylester 358.
— propylesternitrobenzylester 361.
Phthalyl-bisbutylthioharnstoff 365.
— chlorid 363.
Physcion-benzoat 86.
— dibenzoat 86.
Phytanol, saurer Phthalsäureester 357.
Phytol, saurer Phthalsäureester 359.
Pimelinsäurebisbenzhydrazid 132.
Pinit-pentabenzoat 78.
— pentacinnamat 232.
Pinophansäure 324.
Pinsäure 320.
Poly-zimtsäure 229.
— zimtsäureallylester 230.
Prehnitsäure 435.
Propenylphthalamidsäure 364.
Propion-aldehydbenzoylhydrazon 129.
— hydroxamsäurebenzoat 126.
Propionyl-benzoylhydroxylamin 126.
— phenacetylhydroxylamin 178.
Propiophenonbenzimid 102.
Propyl-benzamid 97.
— benzoat 63.
— benzoesäure 213.
— benzolcarbonsäure 213.
— benzylbenzoesäure 291.
— campholensäure 44.
— campholensäureamid 44.
— campholensäurenitril 44.
— cyclopentancarbonsäure13.
— diphenylmethancarbonsäure 291.
Propyliden-benzhydrazid 129.
— phthalamidsäure 364.
Propylisobutylphenylessigsäure-amid 223.
— nitril 224.
Propyl-isopropylcarbinol, saurer Phthalsäureester 353.
— phenylessigsäure 216.
— zimtsäure 263.
Protocatechualdehyddibenzoat 84.
Protococasäure 252.
Pulegen-alkohol, Benzoat 66.
— säure 36.
— säuremethylesterhydrochlorid 18.
Pulegol, saurer Phthalsäureester 359.
Pyrogalloltricinnamat 231.
Pyroguajacin, Benzoat 75.
Pyromellitsäure 435.

R.

Resodiacetophenondibenzoat 85.
Resorcin-benzoat 72.
— dibenzoat 72.
— dicinnamat 231.
Retencarbonsäure 307.
Ristin 70.

S.

Sabinol, saurer Phthalsäureester 360.
Salicylal-aceton, saurer Camphersäureester 329.
— acetophenon, saurer Camphersäureester 329.
Salicylaldehyd-chlorphenacetylhydrazon 179.
— nitrobenzoat 160.
— nitrobenzoatsemicarbazon 160.
Salicylaldehydnitrohippurylhydrazon 156.
Saligenin, Benzoat 73.
Salpetrigsäurebenzoesäureanhydrid 94.
Santalol, saurer Phthalsäureester 362.
Santenol, Benzoat 66; saurer Phthalsäureester 359.
Santensäure 319.
Schwefelsäure-benzoesäureanhydrid 94.
— bisbenzhydrazid 135.
Selinen, Tricarbonsäure $C_{12}H_{18}O_6$ aus — 427.
Spiroheptan-dicarbonsäure 343.
— tetracarbonsäure 434.
Stilben-carbonsäure 294.
— dicarbonsäure 411.
— dicarbonsäuredimethylester 412.
Stovain 91.
Styryl-acrylsäure 268.
— cinnamoylharnstoff 234.
— crotonsäure 271.
— cyanacrylsäure 396; Ester 397.
— cyanvaleriansäure 395.
— cyanvaleriansäureäthylester 395.
— essigsäure 252.
— isobernsteinsäuredimethylester 392.
— propionsäure 258.
— valeriansäureamid 264.
Suberancarbonsäure 7.
Suberenessigsäure 28.
Suberonsäure 7.
Suberylidenessigsäure 28.

T.

Tanacetogendicarbonsäure 320.
Tanacetondicarbonsäure 320.
Terephthal-äthylestersäure 374.
— aldehyddihydrobromid, Dibenzoat 80.
— amid 376.
— butylestersäure 375.
— isobutylestersäure 375.
— isopropylestersäure 374.
— methylestersäure 374.
Terephthalonitril 376.
Terephthal-propylestersäure 374.
— säure 373.
Terephthalsäure-äthylester 374.
— äthylestermenthylester 375.
— amidnitril 376.
— bisnitrobenzylester 376.

Terephthalsäure-bisnitroureid 376.
— bisthioureid 376.
— butylester 375.
— butylestermenthylester 375.
— chlorid 376.
— cyclohexylester 375.
— cyclohexylestermenthylester 375.
— diäthylester 374.
— diamid 376.
— diazid 376.
— dibromid 376.
— dibutylester 375.
— dichlorid 376.
— dicyclohexylester 375.
— diisobutylester 375.
— diisopropylester 375.
— dimenthylester 375.
— dimethylester 374.
— dinitril 376.
— dioctylester 375.
— dipropylester 374.
— diureid 376.
— isobutylester 375.
— isobutylestermenthylester 375.
— isopropylester 374.
— menthylester 375.
— methylester 374.
— methylestermenthylester 375.
— nitrilamidin 376.
— octylester 375.
— octylestermenthylester 375.
— propylester 374.
— propylestermenthylester 375.
Terephthalyl-bromid 376.
— chlorid 376.
Teresantalsäure 48.
Teresantalsäuremethylesterhydrobromid 38.
— hydrochlorid 38.
Tetrabenzoyl-glucose 87.
— oxymethylanthrachinon 87.
— oxypentan 78.
Tetrabrom-benzoesäure 148.
— dibenzocycloheptadiencarbonsäure 301.
— dibenzoyloxydiphenyl 75.
— dimethylcycloheptencarbonsäure 34.
— dioxydiphenyl, Dibenzoat 75.
— methylphenylvaleriansäuremethylester 220.
— phenylvaleriansäure 215.
— phthalsäure 367.
— tetrahydrocarvoxim, Benzoat 123, 124.
Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_8$ 433.
— $C_nH_{2n-10}O_8$ 434.
— $C_nH_{2n-14}O_8$ 435.
— $C_nH_{2n-16}O_8$ 436.
— $C_nH_{2n-18}O_8$ 436.
— $C_nH_{2n-20}O_8$ 437.
— $C_nH_{2n-22}O_8$ 437.
— $C_nH_{2n-24}O_8$ 439.
— $C_nH_{2n-26}O_8$ 439.
— $C_nH_{2n-28}O_8$ 439.
— $C_nH_{2n-46}O_8$ 440.
Tetrachlor-orthobenzoesäuretriäthylester 141.
— phthalhydroxamsäure 366.
— phthalhydroxamsäuremethyläther 366.
— phthalsäure 366.
Tetrachlorphthalsäurebisnitrobenzylester 366.
— hydroxylamid 366.
— methylesterhydroxylamid 366.
Tetradekanaphthensäure 21.
Tetrahydro-benzoesäure 22.
— elemol, Benzoat 66.
— ironsäure 20.
— jononsäure 20.
— naphthalincarbonsäure 261, 262.
— naphthalindicarbonsäure 393.
— naphthalsäure 393.
— naphthoesäure 261, 262.
— naphthoesäurenitril 261.
— naphthol, saurer Phthalsäureester 362.
— terephthalsäuredimenthylester 341.
— terephthalsäuredimethylester 341.
— toluylsäure 24, 25, 26, 27, 28.
Tetramethyl-bicyclopentanolon, Benzoat 81.
— cyclopentancarbonsäure 19.
— cyclopentandicarbonsäure 340.
— diphenyladipinsäurediäthylester 411.
— diphenyldicarbonsäure 410.
Tetramethylencarbonsäure 3.
Tetranitro-benzerythrendicarbonsäuredinitril 423.
— dicyanbenzerythren 423.
Tetranitrodimethyldiphenylessigsäureäthylester 289.
— methancarbonsäureäthylester 289.
Tetraphenyl-adipinsäure 423.
— bernsteinsäuredinitril 423.
— bisbenzoyloxyphenyläthan 76.
— butandicarbonsäure 423.
— methancarbonsäure 314.
Thiobenzamid 171.
Thiobenzoesäure 169.
Thiobenzoesäure-äthylester 169.
— amid 171.
— benzylester 170.
— butylester 169.
— isobutylester 169.
— methoxymethylester 170.
— methylester 169.
— propylester 169.
— triphenylmethylester 170.
Thio-benzoylbenzamidin 171.
— camphersäure 332.
— hydrochinoncarbonsäureäthylester, Benzoat 170.
Thiophthalsäure-diäthylester 371.
— methylesteräthylester 370, 371.
— methylesterdinitrophenylester 371.
Thioresorcin-carbonsäureäthylester, Benzoat 170.
— dibenzoat 170.
Thiotoluylsäure 189, 196.
Thujadicarbonsäure 320.
Thujylalkohol, saurer Phthalsäureester 359.
Thymoxynitrobenzoyloxydimethylaminopropan 154, 162.
Tolamidin 194.
Tolenyl-amidin 194.
— iminoäthyläther 194.
Toliminoäthyläther 194.
Tolunitril 188, 191, 194.
Toluyl-aldehydtoluylhydrazon 195.
— benzamid 188, 194.
— benzamidin 188, 194.
— chlorid 187, 190, 193.
— hydrazin 195.
— säure 186, 190, 192.
Toluylsäure-äthylester 187, 190, 193.
— amid 187, 193.
— anhydrid 187, 190, 193.
— chloracetaminoäthylester 187, 193.
— chlorid 187, 190, 193.
— hydrazid 195.
— isoamylester 193.
— menthylester 187, 190, 193.
— methylbenzalhydrazid 195.
— methylbenzylester 193.
— methylester 187, 190, 193.
— nitril 188, 191, 194.
— nitrobenzylester 187, 190, 193.
— oxyäthylester 187.
— phenylester 187, 193.
— propylester 190.
Tolylacetaldehyd-benzoylhydrazon 130.
— nitrobenzoylhydrazon 157.

Tolyl-acetaminoessigsäure 208.
— acetursäure 208.
— acrylsäure 256.
— äthylidenbenzhydrazid 130.
— äthylidennitrobenzhydrazid 157.
— benzoat 67, 68.
— butancarbonsäure 221.
— buttersäure 217.
— butylencarbonsäure 263, 264.
— crotonsäure 260.
— dibenzoylisothioharnstoff 107.
— essigsäure 207, 208.
— essigsäurenitril 208.
— isobernsteinsäure, Derivate 385, 386.
— isobuttersäure 218.
— propancarbonsäure 217, 218.
— propionsäure 213.
— propylencarbonsäure 260, 261.
— valeriansäure 221.
Triazo- s. Azido-.
Tribenzamid 104.
Tribenzoin 76.
Tribenzoyl-aminotrimethylenglykol 99.
— fructose 87.
— glucose 87.
— hydrazin 131.
— oxyacetophenon 85.
— oxymethoxymethylanthracen 78.
— oxymethylanthracen 77.
— oxymethylanthrachinon 86.
— trimethylendiamin 118.
Tribrom-benzoesäure 147, 148.
— dibenzoyloxynaphthalin 75.
— dioxynaphthalin, Dibenzoat 75.
— diphenylmethancarbonsäure 284.
— nitrohydrozimtsäure 205.
— nitrophenylpropionsäure 205.
Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_6$ 425.
— $C_nH_{2n-8}O_6$ 427.
— $C_nH_{2n-12}O_6$ 428.
— $C_nH_{2n-14}O_6$ 431.
— $C_nH_{2n-20}O_6$ 433.
— $C_nH_{2n-28}O_6$ 433.
Trichloräthyliden-benzamid 102.
— bisbenzamid 102.
— dibenzoat 79.
Trichlor-benzoesäure 141.
— benzoltricarbonsäuretrichlorid 430.
— hydrozimtsäure 200.
Trichlor-oxyäthylbenzamid 101.
— phenylpropionsäure 200.
— trimesinsäuretrichlorid 430.
Tricyancyclopropantricarbonsäuretriäthylester 441.
Tricyclen-carbonsäure 48.
— säure 48.
Tridekanaphthensäure 21.
Triisoamylbenzoylammoniumhydroxyd 98.
Trijodbenzoesäure 150.
Trimellitsäure 428.
Trimellitsäure-amid 429.
— dimethylester 429.
— methylester 428, 429.
— trimethylester 429.
Trimesinsäure 430; Derivate 430.
Trimethoxybenzoyloxyacetophenon 85.
Trimethyl-acetonylphthalamidsäure 364.
— benzaminoamylammoniumhydroxyd 118.
— benzoesäure 214, 215.
— benzolcarbonsäure 214, 215.
— benzonitril 215.
Trimethylbenzoyloxy-äthylammoniumhydroxyd 90.
— isopropylammoniumhydroxyd 90.
Trimethylbenzylpropylcyclopentancarbonsäureamid 265.
Trimethylbicyclo-heptancarbonsäure 40, 41, 42.
— heptencarbonsäure 50, 52.
— hexencarbonsäure 47.
Trimethyl-bromphenyläthylcyclopentancarbonsäure 264.
— butylcyclopentancarbonsäure 21.
Trimethylcyclo-hexancarbonsäure 15.
— hexandiol, Dibenzoat 71.
— hexanol, Benzoat 65.
— hexanpropionsäure 20.
— hexencarbonsäure 35.
— hexylpropionsäure 20.
— pentadiencarbonsäure 46.
Trimethylcyclopentan-bromessigsäureäthylester 18.
— carbonsäure 13, 14.
— dicarbonsäure 324, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339.
— essigsäure 18.
— isobuttersäure 20.
Trimethylcyclopenten-buttersäure 43.
— carbonsäure 32, 33.
— dicarbonsäure 344, 345, 346.
Trimethylcyclopenten-essigsäure 37.
— propionsäure 40.
Trimethylcyclopentenylbenzylessigsäure 273.
— buttersäure 43.
— essigsäure 37.
— propionsäure 40.
— valeriansäure 44.
Trimethylcyclopentyl-bromessigsäureäthylester 18.
— diphenylisobuttersäureamid 303.
— essigsäure 18.
Trimethyl-cyclopentylidenessigsäure 37.
— cyclopentylisobuttersäure 20.
— diäthylmethylcyclopentancarbonsäure 21.
— dibenzylmethylcyclopentancarbonsäureamid 303.
— dibromphenyläthylcyclopentancarbonsäure 264.
— diphenylhexancarbonsäureamid 291.
Trimethylen-carbonsäure 3.
— glykol, Dibenzoat 71.
— naphthalindicarbonsäure 402.
Trimethyl-isopropylcyclopentancarbonsäure 20.
— pentenol, Benzoat 65.
— phenacetoxyisopropylammoniumhydroxyd 175.
— phenacetoxypropylammoniumhydroxyd 175.
— phenäthylcyclopentancarbonsäure 264.
Trimethylphenyl-buttersäure 223.
— carboxyäthylcyclopenten 273.
— cyclopentandicarbonsäure 396.
— essigsäure 219.
— isobuttersäureamid 223.
— propancarbonsäure 223.
— propionsäure 222.
Trimethyl-styrylcyclopentancarbonsäure 274.
— tricyclooctancarbonsäure 53.
— zimtsäure 264.
Trinaphthoylhydrazin 275.
Trinitro-benzoesäure 167, 168.
— phenylmalonsäurediäthylester 379.
Trioxohydrinden, Verbindung mit Benzamidin 123.
Triphenyl-acrylsäureäthylester 312.
— acrylsäurenitril 312.
— äthylencarbonsäureäthylester 312.

Triphenyl-äthylencarbonsäurenitril 312.
— butancarbonsäure 310.
— chlormethancarbonsäurechlorid 309.
— cyclopropancarbonsäure 312.
— essigsäure 309.
— methancarbonsäure 309.
— methandicarbonsäure 420.
— methantricarbonsäure 433.
— methylcarbonsäurechlorid 311.
— valeriansäure 310.
Trisbenzaminoallylessigsäuremethylester 120.
Truxillsäure 415, 416.
Truxillsäuredichlorid 416.
Truxinsäure 415.
Truxon 416.
Turmerinsäure 217.
Tyrosoldibenzoat 74.

U.

Undekanaphthensäure 19.
Uvitinsäure 380.

V.

Vacciniin 86.
Vanillinbenzoat 83.
Vanillylalkohol, Benzoat 77; Dibenzoat 77.
Veratrylalkohol, Benzoat 77.
Verbindung $C_6H_{11}I$ 3.
— $C_6H_{12}O_2$ 28.
— $C_6H_{14}O_2$ 10.
— $C_8H_{14}O_3$ 31.
— $(C_8H_5O_2N)_x$ 131.
— $C_9H_{12}O_3$ 321.
— $C_9H_{14}O_4$ 321.
— $C_9H_{16}O_2$ 14.
— $C_9H_{16}O_3$ 34.
— $C_9H_8O_3N_2$ 183, 184.
— $C_9H_9O_3N$ 182.
— $C_9H_{14}O_6N_2$ 344.
— $(C_{10}H_8O_3)_x$ 268.
— $C_{10}H_{14}O_2$ 49.
— $C_{10}H_{14}O_3$ 42.
— $C_{10}H_{14}O_4$ 347.
— $C_{10}H_{16}O_2$, Äthylester 34.
— $C_{10}H_{16}O_6$ 344.
— $C_{10}H_{18}O_2$ 322.
— $C_{10}H_{10}O_3N_2$ 184.
— $C_{10}H_{15}OBr$ 39.
— $C_{10}H_{12}O_2N_2S$ 106.
— $C_{11}H_{10}O_5$ 414.
— $C_{11}H_{11}O_4Cl$ 237.
— $C_{11}H_{11}O_6P_2$ 229.
Verbindung $C_{11}H_{16}O_2Br_2$ 48.
— $C_{12}H_{16}O_4$ 53.
— $C_{12}H_{18}O_4$ 348.
— $C_{12}H_{18}O_6$ 427.
— $C_{12}H_{22}O_2$ 20.
— $C_{13}H_7O_3N$ 279.
— $C_{13}H_{22}O_4$ 341.
— $C_{13}H_{19}O_3N$ 51.
— $C_{13}H_{22}O_7N_4$ 396.
— $C_{14}H_{22}O_4$ 348.
— $C_{14}H_{10}O_4S_2$ 94.
— $C_{14}H_{21}O_6N_3$ 161.
— $C_{14}H_8O_4Br_2S_2$ 142.
— $C_{14}H_8O_8N_2S_2$ 151, 153, 158.
— $(C_{15}H_{10}O_2)_x$ 303, 304.
— $C_{15}H_{12}O_4$ 227.
— $(C_{16}H_6O_6)_x$ 438.
— $(C_{16}H_{12}O_3)_x$ 407.
— $C_{16}H_{14}O_4$ 350.
— $C_{16}H_{16}O_2$ 291.
— $(C_{16}H_{18}O_7)_x$ 438.
— $C_{17}H_{14}O_2$ 307.
— $C_{18}H_{16}O_6$ 350.
— $C_{18}H_{21}O_3N$ 52.
— $C_{19}H_{16}O_5N_6$ 167.
— $C_{21}H_{15}O_5N$ 82.
— $C_{21}H_{17}N_3S_2$ 171.
— $C_{23}H_{34}O_7N_2$ 259.
— $(C_{24}H_{24}O_4Br_2)_x$ 230.
— $C_{26}H_{18}O_2$ 314.
— $C_{26}H_{16}ON_8$ 166.
— $C_{26}H_{17}O_2Br$ 314.
— $C_{28}H_{16}O_2$, Bisbrombenzoat 144.
— $C_{28}H_{16}N_2Cl_4$ 423.
— $C_{28}H_{29}O_4N$ 229.
— $C_{30}H_{42}O_{16}$ 445.
— $C_{32}H_{16}O_7$ 440.
— $C_{32}H_{34}O_4N_2$ 398.
— $C_{35}H_{31}O_3N$ 397.
— $C_{42}H_{22}O_4Br_2$ 144.
Vetivensäure 224.
Vinylbenzoat 65.

W.

Weinsäurebisbenzhydrazid 134.

X.

Xylylen-bisdimethylessigsäure 388.
— dicyanid 383, 384.
Xylylessigsäure 213.
Xylylmalonsäure-bisbenzalhydrazid 385.
— bisdiphenylmethylenhydrazid 386.
— bisisopropylidenhydrazid 385.
Xylylmalonsäure-bisoxybenzalhydrazid 386.
— diäthylester 385.
— diazid 386.
— dihydrazid 385.
Xylylsäure 209.

Z.

Zebromal 202.
Zimtaldehyd-hydrat, Dibenzoat 80.
— nitrohippurylhydrazon 155.
Zimtsäure 224, 235.
Zimtsäure-äthylester 228.
— äthylester, polymerer 229.
— allylester 230.
— allylester, polymere 230.
— amid 233.
— amidoxim 234.
— anhydrid 232.
— benzoylhydrazid 235.
— benzylester 231.
— bornylester 230.
— bromid 233.
— carbonsäure 390, 391.
— chloracetaminoäthylester 232.
— chloräthylester 229.
— chloramid 234.
— chlorid 233.
— chloroxypropylester 231.
— dibromid 202.
— dibrompropylester 229.
— dichlorid 200.
— dimethylamid 233.
— dimethylphenylester 231.
— hydrazid, Acetessigesterderivat 235.
— isoamylester 229.
— isopropylidenhydrazid 235.
— menthylester 230.
— methoxyallylphenylester 231.
— methylamid 233.
— methyldimethylaminomethylisoamylcarbinester 233.
— methylester 227.
— methylester, polymerer 228.
— myrtenylester 230.
— nitril 234.
— nitrilcarbonsäurechlorid 390.
— nitrobenzylester 231.
— oxyäthylester 231.
— phenacylester 232.
— phenylester 230.
Zingeronbenzoat 84.

Berichtigungen, Verbesserungen, Zusätze.

Zu Bd. I des Ergänzungswerks.

Seite 100 Zeile 10 v. u. hinter: „konstantem Volumen" füge ein: „(für dampfförmiges Wasser)".

Zu Bd. II des Ergänzungswerks.

Seite 333 Zeile 23 v. u. statt: „dessen Hydrolyse" lies: „der bei Hydrolyse und nachfolgendem Erhitzen auf 190°".

„ 336 „ 17 v. o. statt: „Kp: 250—265°" lies: „Siedet unter vermindertem Druck bei 250—265°".

„ 340 Spalte 1, zwischen Zeile 4 und 3 v. u. schalte ein: „— carboxyglutarsäuretriäthylester 321."

„ 352 „ 1, zwischen Zeile 24 u. 25 v. o. schalte ein: „Toramin 252."

Zu Bd. III/IV des Ergänzungswerks.

Seite 45 Zeile 17 v. o. statt: „in Äther" lies: „in Alkohol".

„ 657 Spalte 3, vor Zeile 23 v. u. füge ein: „— trinitril 483."

Zu Bd. V des Ergänzungswerks.

Seite 310 nach Zeile 11 v. o. schalte ein: „6a. *3-Methyl-fluoren* $C_{14}H_{12}$ = $CH_3 \cdot C_6H_3 \begin{cases} \diagup CH_2 \\ | \\ C_6H_4 \diagup \end{cases}$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Methyl-fluoren-carbonsäure-(9) mit Natronkalk (VORLÄNDER, PRITZSCHE, *B.* **46**, 1795). — Blättchen (aus Alkohol). F: 88°."

Zu Bd. VI des Ergänzungswerks.

Seite 37 Zeile 27 v. u. nach: „*(S. 53)*" schalte ein: „a) Rechtsdrehende Form. *B.* Durch Verfütterung von dl-Camphenilon an Kaninchen und Hydrolyse der ausgeschiedenen Camphenilolglucuronsäure mit verd. Mineralsäuren (HÄMÄLÄINEN, *Skand. Arch. Physiol.* **27** [1912], 209). — Nadeln. F: 68—69°. Kp: 196—197°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{20}$: +19,1° (in Alkohol; c = 3,2). — Das Phenylurethan schmilzt bei 94—95°. — b) Inaktive Form".

„ 37 „ 20 v. u. statt: „*C.* **1912** I" lies: „*C.* **1912** II".

„ 37 „ 9 v. u. statt: „trans-Apofenchocamphersäure" lies: „cis-Apofenchocamphersäure".

„ 71 „ 17 v. o. füge an: „Über Vorkommen kleiner Mengen Benzoesäure im Teer-Phenol vgl. KRAEMER, bei SCHMIDT, *Ar.* **249**, 239."

„ 76 „ 12—13 v. o. statt: „und CO_2 in heißem Benzol oder Toluol" lies: „und dann bei 250—270° mit CO_2."

„ 229 „ 2 v. u. nach: „*Soc.* **101**, 2080)." füge zu: „Gibt beim Kochen mit einer Lösung von Natrium in Alkohol Benzylmercaptan, Benzoesäure, Monothiobenzoesäure, Dithiobenzoesäure und etwas Benzaldehyd (FROMM, FORSTER, *A.* **394**, 339). Zur Bildung von Benzaldehyddibenzylmercaptal bei der Einw. von alkoh. Kalilauge in Gegenwart von Benzylchlorid (PRICE, TWISS, *Soc.* **97**, 1180) vgl. FR., FO., *A.* **394**, 340."

Seite 251 Zeile 18—19 v. o. statt: „*B.* Aus dl-Methyl- . . . . und dessen Strychninsalz (PICKARD, KENYON, *Soc.* **105**, 1124)" lies: „Zur Bildung vgl. PICKARD, KENYON, *Soc.* **105**, 1124."
„ 251 „ 23 v. o. hinter: „Brucinsalz" füge ein: „oder Strychninsalz".
„ 251 „ 25 v. o. hinter: „$[\alpha]_D^{20}$:" füge ein: „+ 26,55° (unverd.),".
„ 251 „ 26 v. o. statt: „1124" lies: „1122".
„ 534 „ 19 v. o. statt: „989" lies: „988".

Zu Bd. VII/VIII des Ergänzungswerks.

Seite 262 Zeile 1 v. o. statt: „$C_{20}H_{25}OBrS$" lies: „$C_{20}H_{25}OBr_3S$".
„ 770 Spalte 1, Zeile 17 v. o., Seite 797, Spalte 2, Zeile 9 v. u. und S. 813, Spalte 2, Zeile 26 v. u. statt: „175" lies: „176".
„ 799 „ 3, Zeile 25 v. u. statt: „diphenylketon" lies: „diphenylylketon".
„ 804 „ 2, „ 15 v. o. füge zu: „176".
„ 817 „ 3, „ 19 v. u. statt: „$C_{20}H_{25}OBrS$" lies: „$C_{20}H_{25}OBr_3S$".

Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz A. G., Würzburg.

Indian Agricultural Research Institute (Pusa)
LIBRARY, NEW DELHI-110012

This book can be issued on or before .....

Return Date	Return Date